JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, E. FISCHER, C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND R. WILLSTÄTTER.

BAND **416.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1918.

Digitized by Google

STADTBIBLIOTHEK
KÖLN
ausgeschieden
III. 5098

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 416. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Aus dem Privatlaboratorium von H. Pauly in Würzburg:

Pauly, H., und G. Will, Eine direkte Benzolringspaltung ohne Abbau, II 1

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München:

Willstätter, Richard, und Arthur Stoll, Über Peroxydase 21

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg:

I. Zincke, Th., Untersuchungen über Naphthsultam.
Dritte Mitteilung: Zincke, Th., und Grete Schürmann, Über Nitro- und Aminoderivate des Naphthsultams und über Spaltungsprodukte des Tetrachlorketotetrahydronaphthsultams 65

II. Zincke, Th., Über Arylschwefelchloride.
Vierte Mitteilung: Zincke, Th., und Johanna Baeumer, Über p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid. Überführung in Thiazinderivate . . . 86

Zweites und Drittes Heft.

Mitteilung aus dem Laboratorium für chem. Technologie org. Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien:

Suida, Hermann, und Wilhelm Suida, Über Anilidochinone 113

137888 Digitized by Google

Seite

Mitteilungen aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien:

Suida, Hermann, Polymerisationserscheinungen bei den einfachen Monoanilidobenzochinonen 164

Meyer, Guido, und Hermann Suida, Über Anilidochinone aus Benzochinon und den Nitranilinen . . . 181

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien:

Teutscher, Heinrich, Über die Einwirkung der isomeren Chlormethylaniline auf Benzo- und Toluchinon . 189

Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover; von Robert Behrend:

I. Dreyer, Karl, Über die Oxydation organischer Verbindungen durch Silberoxyd 203

II. Asche, Adolf, Über Parabansäure 226

III. Odenwald, Hans, Über Methylacetylharnstoff . . 228

IV. Kölln, Hermann, Über Glykosin 230

V. Prüsse, August, Über Tartronsäure 233

Aus dem chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München:

Albert, August, Am Stickstoff substituierte Derivate der Indol- und Indigogruppe 240

Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Upsala:

Almström, G. Karl, Über einige Pyrrolabkömmlinge . 279

Mitteilung aus dem Privatlaboratorium des Verfassers, Karlsruhe i. B.:

Richter, M. M., Über aromatische Derivate der Orthoschwefligsäure 291

Berichtigungen 304

Sachregister. 305

Formelregister 319

Autorenregister 357

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

416. Band.

Eine direkte Benzolringspaltung ohne Abbau, II:[1]

von *H. Pauly* und *G. Will.*

[Aus dem Privatlaboratorium von H. Pauly in Würzburg.]

(Eingelaufen am 31. August 1916).

In der ersten Mitteilung hatten wir gemeinsam mit R. Gilmour[2]) nachgewiesen, daß die unter dem Einfluß von warmer konz. Schwefelsäure sich vollziehende Ringöffnung des Nitroparakresols zu einer Lactonsäure von dem gleichen Kohlenstoffgehalt, wie in dem Ausgangskörper, führt. Die erhaltene Säure konnte einwandfrei als *$\Delta^{\alpha,\beta}$-β-Methylcrotonlactonessigsäure* ermittelt werden. Für die Frage nach dem Gange der Spaltung erschien die Tatsache, daß die Nitrogruppe aus dem Molekülverband als Hydroxylamin ausscheidet, bedeutungsvoll, weil sich damit der Vorgang auf die einfache Rohgleichung

$$\underset{\text{Nitrokresol}}{C_7H_7O_3N} + 2H_2O = \underset{\text{Lactonsäure}}{C_7H_8O_4} + NH_3OH$$

zurückführen ließ. Somit hatten wir es nicht, wie in allen bisherigen Fällen von Benzolringsöffnungen, mit einer Oxydation, sondern mit einer *Hydrolyse* zu tun.

Aber eine solche war nicht auszudenken ohne die Annahme voraufgehender intramolekularer Atomverschie-

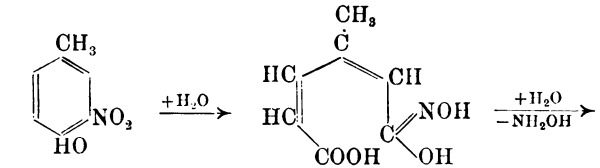
[1]) Hr. Dr. Will aus Würzburg erlitt am 25. April 1917 in Flandern den Heldentod. P

[2]) Diese Annalen **403**, 119 (1914).

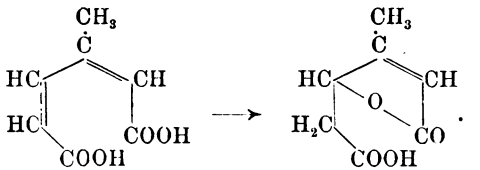
Digitized by Google

bung. Denn aus einer normalen Nitrogruppe konnte nach den bisherigen Erfahrungen Hydroxylamin als solches unter Lösung der Bindung zwischen Stickstoff und Benzolkohlenstoff nicht wohl hervorgehen. Wir nahmen deshalb an, daß zunächst die orthoständige Nitrophenolhydroxylgruppierung zu einer Isonitroketoform sich isomerisiere, die dann als labilere Form, nach Analogien zu schließen, der ringöffnenden Hydrolyse leichter unterläge. Dies würde dann unmittelbar zu einer offenkettigen Isonitrocarbonsäure führen, aus der unter Sauerstoffverschiebung, ebenfalls entsprechend Befunden ähnlicher Art, *Isoprenhydroxamcarbonsäure* hervorginge. Weitere Hydrolyse würde dann unter Ablösung von *Hydroxylamin* zu *Isoprendicarbonsäure* führen, die infolge innermolekularer Halblactonisierung als Endstück die Lactonsäure ergäbe.

Für das Verständnis der weiteren Darlegungen genügt es, wenn wir von diesen Umwandlungen nur die drei letzteren nochmals formulieren:



Nitro-p-kresol — Hydroxamcarbonsäure



Isoprendicarbonsäure — Isoprenlactonsäure (Methylerotonlactonessigsäure)

War die Annahme richtig, daß die Lactonsäure Isoprendicarbonsäure zur Vorgängerin hat, so mußte sich unter den Reaktionsbedingungen der Ringspaltung des Nitrokresols jene leicht aus dieser bilden. Es war also wichtig, diese noch unbekannte *β-Methylmuconsäure* kennen

Digitized by Google

zu lernen und hinsichtlich ihres Verhaltens zu konz. Schwefelsäure bei der Reaktionstemperatur zu prüfen.

Das Ergebnis unserer Untersuchung ist, daß Isoprendicarbonsäure, die aus der Lactonsäure unschwer dargestellt werden kann, glatt und vollständig nicht allein durch Schwefelsäure, sondern auch durch mehrere andere Mittel in ihr Halblacton zurückgeführt wird. Hierdurch erfährt unsere Deutung des Ringlösungsvorganges eine solche Festigung, daß man unbedenklich *die Isoprendicarbonsäure als eigentliches Spaltungserzeugnis des Nitrokresols* bezeichnen darf.

Wir halten es deswegen für richtiger — wie schon oben geschehen —, den ohnedies etwas umständlichen, früher gewählten Namen „$\Delta^{\alpha,\beta}$-β-Methylcrotonlactonessigsäure" durch die kürzere, die genetischen Beziehungen besser ausdrückende Benennung „*Isoprenlactonsäure*" zu ersetzen. Sie ist der in der Literatur eingeführten Bezeichung „*Mucolactonsäure*"[1]), der entsprechenden zur *Muconsäure* gehörigen Verbindung, nachgebildet.

Durch die Kenntnis der Isoprendicarbonsäure wird

---

[1]) Rupe, diese Annalen **256**, 22 (1890). Dieser nicht direkt aus Muconsäure, sondern nur aus β,γ-Dibromadipinsäure mit Ag_2O von Limpricht, diese Annalen **165**, 277 (1873), erhaltenen, und unserer Isoprenlactonsäure äußerst ähnlichen Verbindung schreibt Rupe die Formel $\begin{matrix}CH_2-CH=C.CH_2COOH\\ \quad\quad\quad\

das Gebiet der Butadiendicarbonsäuren, von dem man bis jetzt nur die Muconsäure und die vor nicht langer Zeit von Betsche[1]) untersuchte β,β-Diphenylmuconsäure kannte, erweitert und es ist von Interesse, die beiden älteren Säuren mit unserem neuen Vertreter zu vergleichen. Äußerlich ähnelt Isoprendicarbonsäure der Muconsäure schon durch ihre große Schwerlöslichkeit und die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze. Auch sie addiert — und zwar mit auffälliger Schnelligkeit — *zwei Wasserstoffatome* in 1,4-Stellung unter Bildung der schon in der ersten Mitteilung beschriebenen β-Methylhydromuconsäure oder *Hydroisoprendicarbonsäure.* Für diese Säure fehlte bisher der sichere Beweis, daß die Kohlenstoffdoppelbindung in der Mitte der Kette liegt, obwohl ihr ganzes Verhalten und auch ihr jetzt noch festgestelltes Kuppelungsvermögen mit Diazokörpern dafür sprach. Denselben haben wir nachgeholt, es gelang, bei der Ozonspaltung des neutralen Esters dieser Säure das Auftreten von *Acetessigester* nachzuweisen.

$H_3C.O_2C.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.CO_2CH_3 \rightarrow H_3CO_2C.CH_2.CO.CH_3.$

Dihydroisoprendicarbonester

Es scheint also die 1,4-Addition von Wasserstoff eine bei den Muconsäuren durchgehende Erscheinung zu sein.

Nicht so leicht nachzuweisen war, ob auch die Bromaufnahme sich ähnlich vollzieht, weil es keine Möglichkeit gibt, auf die freie Isoprendicarbonsäure Brom so zur Einwirkung zu bringen, daß nicht zugleich Bromwasserstoff frei wird. Es scheint dies mit der größeren Neigung der Isoprensäure zur Lactonbildung zusammenzuhängen, hinsichtlich deren sie die Mitte einnimmt zwischen der bei jeder Gelegenheit sich lactonisierenden Diphenylmuconsäure und der direkt nicht lactonisierbaren Muconsäure.

Keine Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgt aller-

[1]) Diese Annalen **384**, 143 (1911) und **391**, 111 (1912).

Digitized by Google

dings bei der Einwirkung des Broms auf den neutralen Ester der Isoprendicarbonsäure. Hier findet, soweit man aus dem *Brom*verbrauch ersehen kann, *sehr langsam* die Addition der zu erwartenden Menge von 4 Atomen *Brom* statt.

Ganz im Gegensatz dazu steht die *Hydroisoprendicarbonsäure*, die, wie wir früher hervorhoben, *Wasserstoff* nur *äußerst träge*, *Brom* dagegen in *kurzer Zeit* addiert.

Diese auch bei der Muconsäure und der Hydromuconsäure in gleichem Sinne nachgewiesenen Tatsachen scheinen uns für die Frage nach der *Abhängigkeit des Additionsvermögens ungesättigter Verbindungen von der* **Polarität** *der Addenden* von hoher Wichtigkeit zu sein. Sie sollen Gegenstand einer besonderen messenden Untersuchung werden. —

Vom Gesichtspunkt der Isoprenchemie verdient noch erwähnt zu werden, daß der naheliegende Gedanke, durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Dicarbonsäure Isopren zu erhalten, bis jetzt nicht mit Erfolg ausgeführt werden konnte; die Neigung der Säure (wenn man durch Erhitzen die Zerlegung herbeizuführen versucht) zur Lactonbildung steht einer glatten Teilung des Moleküls in diesem Sinne störend im Wege. Hingegen spaltet sich glatter Kohlendioxyd bei der Behandlung des *Dibromids* der *Hydroisoprensäure*, nämlich der *β,β-Dibrom-β-methyladipinsäure* mit halogenwasserstoffentziehenden Mitteln ab. Wir erhielten hierbei neben kleinen Mengen Isoprendicarbonsäure und Isopren als Hauptprodukt eine noch näher zu untersuchende Säure, die wir vorläufig für Isoprenmonocarbonsäure halten.

Weiter ist hier noch von Interesse, daß die *neutralen Isoprendicarbonsäureester* sich mit der Zeit gleich dem Isopren *polymerisieren*. Es ergibt sich die Aussicht, durch das Studium der carboxylierten Polymerisationsprodukte des Isoprens leichter Aufschluß über den Verlauf der Isoprenpolymerisation zu erlangen, als bei den Kohlenwasserstoffen. Auch nach dieser Richtung hin soll das Gebiet weiter ausgebaut werden.

Digitized by Google

Versuche.

1. *Nachträge zur Gewinnung der Isoprenlactonsäure ($\Delta^{\alpha,\beta}$-β-Methylcrotonlactonessigsäure oder β-Methylmucolactonsäure), bzw. deren Ester.*

Wie schon in der ersten Mitteilung bemerkt worden war, findet die Ringspaltung des Nitro-p-kresols durch Schwefelsäure theoretisch ohne Entwicklung von Gasen (schweflige Säure, Kohlendioxyd) statt. Wenn diese dennoch spurenweise auftreten, so ist das ein Zeichen, daß die Reaktion zu heftig oder bei zu hoher Temperatur verlaufen ist. Denn die Lactonsäure macht leicht, wie wir ausführlich dargelegt haben, eine Reihe von Umwandlungen durch. Wir haben deswegen das für die Ausbeute nicht unwichtige *Temperaturoptimum* bestimmt, bei welchem die Gasentwicklung nahezu ausbleibt. Es liegt bei 111—113°. Zur Vervollständigung der Reaktion sind wir zum Schlusse noch etwa 5 Minuten lang auf 116° gegangen.

Weitere Versuche beschäftigten sich damit, die zeitraubende Ausziehung mit Äther zu vermeiden. Es lag nahe — und ähnliches ist auch schon von G. Schultz und seinen Mitarbeitern unternommen worden — die Schwefelsäure auszufällen, die Lösung bei niedriger Temperatur einzudampfen und den Rückstand durch Veresterung zu reinigen, weil wir beobachtet hatten, daß der Ester der Lactonsäure sehr leicht herauszuarbeiten ist. Aber aus unaufgeklärten Gründen erhielten wir hierbei nur einen kleineren Teil des Esters. Die Hauptmenge ging verloren. Es scheint sich also die Ätherauskochung der schwefelsauren Lösung nicht gut umgehen zu lassen, wenn man auf hohe Ausbeute sieht.

Hingegen konnte die Veresterung nach anderer Richtung mit Bequemlichkeit zur Reinigung benutzt werden, nämlich zur *Scheidung von der* in kleiner Menge (etwa 5%) der Rohsäure beigemengten *stickstoffhaltigen Säure*, $C_7H_7O_3N$, die wir im Anhang (S. 165) unserer ersten

Digitized by Google

Arbeit besprochen haben. Diese Säure hat nämlich die Eigenschaft, wesentlich langsamer Ester zu bilden, als die darin etwa der Essigsäure gleichende Lactonsäure. Wenn man also das Rohgemisch der Säuren mit etwas mehr als der gleichen Menge 0,3 Proz. gasförmigen Chlorwasserstoff enthaltendem Holzgeist nicht länger als vielleicht eine halbe Stunde lang kocht, abkühlt und mit Krystallen der stickstoffhaltigen Säure impft, so fällt diese wegen ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Methylalkohol — namentlich auf Zusatz von etwas Benzol — größtenteils aus, während der gebildete Ester der Lactonsäure in Lösung bleibt.

Wiederholt man dann die Veresterung mit neuer Menge Holzgeist, wobei man etwas kürzere Zeit kocht und versetzt abermals mit Benzol, so wird die Abscheidung praktisch vollständig. Der Lactonsäuremethylester siedet, was früher nicht mitgeteilt worden ist, auch unter Luftdruck fast unzersetzt, nämlich gegen 310°; ist also gegen Hitze sehr beständig.

2. *Isoprendicarbonsäure* (*β-Methylmuconsäure*),
$HOOC.CH:C(CH_3).CH:CH.COOH$.

Die Säure entsteht glatt beim Verseifen ihres unten beschriebenen sauren Esters mit Natronlauge. Nach einhalbstündigem Kochen ist die Verseifung beendet, worauf die Säure beim Einlaufenlassen in verdünnte Salzsäure als dicker, weißer Niederschlag sofort ausfällt. Die Säure ist in kaltem Alkohol, Äther, Benzol schwer und namentlich in Wasser kaum löslich. Sie gleicht darin vollkommen der Muconsäure. Aus viel siedendem Alkohol kann man sie umlösen und erhält so ein mikrokrystallines Pulver, das bei 170—171° unter unbedeutendem Blasenwerfen schmilzt. Roh gefällt sieht die Säure kreidig aus. Ausbeute quantitativ.

0,1438 g gaben 0,2839 CO_2 und 0,0710 H_2O.

	Ber. für $C_7H_8O_4$ (156)	Gef.
C	53,84	53,84
H	5,13	5,48

Digitized by Google

Titration: 0,0962 g verbrauchten zur Neutralisation: 12,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH; für 2 COOH berechnet: 12,33 ccm.

Hinsichtlich ihrer Salze gleicht sie vollkommen der Muconsäure. Auch hier zeichnen sich die neutralen Salze des *Bariums*, *Silbers*, *Bleis* durch große Schwerlöslichkeit aus. Das Ba-Salz ist mikrokrystallin und etwas leichter, namentlich in heißem Wasser löslich, die beiden anderen Salze sind käsig bzw. flockig.

Ester der Isoprendicarbonsäure.

Saurer Monomethylester. Man erhält ihn als ersten Abkömmling der Säure bei der Behandlung des Methylesters der Isoprenlactonsäure (Methylcrotonlactonessigsäure) mit Natriumalkoholat. Zu einer abgekühlten Auflösung von 20 g Na in 250 g wasserfreiem Methylalkohol wurden in dünnem Strahle oder in kleinen Portionen, je nachdem man den Lactonester flüssig oder fest hat, 130 g desselben gegeben. Nach 20stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein Drittel des Lösungsmittels bei niederem Drucke entfernt, und die zurückbleibende Lösung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure gegossen, wodurch dis Estersäure ausfällt. Ausbeute: nahezu die berechnete Menge. Der saure Ester schießt aus seiner Lösung in heißem Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 125° an. Diese sind leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol (Löslichkeit bei Zimmertemperatur 0,6—0,7 g in 100 ccm). In 100 Tln. Wasser lösen sich bei 25° 21,7 Tle.

0,2238 g gaben 0,4623 CO_2 und 0,1214 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}O_4$ (170)	Gef.
C	56,47	56,66
N	5,88	6,06

Titration: 0,1825 g verbrauchten zur Neutralisation: 10,8 ccm $^n/_{10}$-NaOH; für 1 COOH berechnet: 10,73.

Neutraler Dimethylester. Er bildet sich glatt beim Umsetzen eines Salzes des sauren Esters mit einem kleinen Überschuß von Dimethylsulfat, sei es, daß man

Digitized by Google

in wäßriger Lösung den Ester mit Soda abstumpft und dann mit dem genannten Methylierungsmittel durchrührt, sei es, daß man die bei der Behandlung des Isoprenlactonesters mit Natriumalkoholat erhaltene Rohlösung durch 20stündiges Stehenlassen mit Dimethylsulfat sofort auf Dimethylester weiterverarbeitet. Der letztere Weg ist wegen seiner Bequemlichkeit und vortrefflichen Ausbeute, die sich unschwer auf 90 vom Hundert beläuft, der bessere. Im letzteren Falle wurde aus der alkoholischen Lösung das entstandene Methylnatriumsulfat durch Äther niedergeschlagen und das nach Beseitigung des Verdünnungsmittels zurückbleibende Öl unter vermindertem Drucke destilliert. Es kochte stetig nach Entfernung eines kleinen Vor- und Nachlaufes bei 142—143° unter 16 mm Druck (Bad: 160—165°), in der Vorlage eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit bildend. Kühlt man diese ab, so wird sie fest, und man kann aus niedrigsiedendem Petroläther lange glänzende Nadeln des Körpers erhalten, die einen Schmelzpunkt von 38,5° zeigen. Die Krystalle sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich, kaum dagegen in Wasser.

0,2232 g gaben 0,4794 CO_2 und 0,1334 H_2O.
0,5737 g erhöhten den Siedep. von 8,61 g Äther um 0,724°.

	Ber. für $C_9H_{12}O_4$ (184)	Gef.
C	58,71	58,58
H	6,52	6,68
M	184	194

Bei wochenlangem Aufbewahren wird der feste Ester allmählich etwas gelblich und verflüssigt sich zu einem dicken Öl. Mit der Zeit wird dieses mehr und mehr zähflüssig, bis es nach Verlauf von zwei Jahren zu einer hellen, in der Dicke an frisch eingetrockneten Kirschgummi erinnernden, elastische Fäden ziehenden Masse geworden ist, die ähnlich polymerisiertem Isopren schließlich nur noch in Benzol löslich bleibt. Zufolge Molekular-

Digitized by Google

gewichtsbestimmung hat der Polymerisationsprozeß nach dieser Zeit das Molekül beinahe verdreifacht.[1])

0,4291 g erhöhten den Kochpunkt von 13,29 g Benzol um 0,18°.

	Ber.		Gef.
2M	368	M	450
3M	552		—

Säureamide.

Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den neutralen Ester verläuft staffelweise, indem zuerst nur ein Methoxyl gegen den Amidrest, nach längerer Dauer auch das zweite ausgewechselt wird.

Der *Amidmethylester*, $H_2N.CO.CH:C(CH_3).CH:CH.CO_2CH_3$ oder $NH_2.CO.CH:CH-C(CH_3):CH.COOCH_3$. Läßt man Dimethylester etwa vier Tage lang bei Kellertemperatur mit Ammoniak in alkoholisch-wäßriger Lösung in Berührung, so kommt der Amidester in derben, stumpfwinkligen Prismen heraus. Aus wenig Methylalkohol umgelöst schmelzen diese bei 161—162° unter Sintern. Diese Krystalle lösen sich nicht in kaltem Wasser und gehen mit verdünnten starken Säuren keine Salzbildung ein. Mit Zinkstaub erhitzt entwickeln sie Pyrrolgeruch und Fichtenspanreaktion zeigende Dämpfe.

0,1058 g gaben 7,9 ccm Stickgas bei 25° und 755 mm Druck.
0,1705 g „ 12,7 ccm Stickgas bei 21° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{11}O_3N$	Gef.	
N	8,3	8,4	8,4

Das *Diamid*, $NH_2CO.CH:C(CH_3).CH:CH.CO.NH_2$. Es bildet sich, wenn die Einwirkung des Ammoniaks mindestens 8—14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur dauert. Die Verbindung zeichnet sich gegenüber dem Monamid durch geringere Löslichkeiten aus. Aus Methylalkohol feine spitze, im Wasser unlösliche Nadeln; Schmelzp. 213—214°. Beim Schmelzen zeigt sich die

[1]) Die Untersuchung der Polymerisation der Isoprenester behalten wir uns vor für eine spätere Untersuchung. Hierbei sollen auch die Größen der Lichtbrechung festgestellt werden.

Digitized by Google

Eigentümlichkeit, daß (im zugeschmolzenen Röhrchen) nach einigen Minuten eine tiefblaugrüne Färbung auftritt.

0,1299 g gaben 21,0 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.
0,1500 g „ 24,3 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{10}O_2N_2$	Gef.	
N	8,2	8,5	8,1

Auch dieser Körper ist unfähig, mit verdünnten starken Mineralsäuren Salzbildung einzugehen; es sind also beide Stickstoffatome an Carbonylgruppen gebunden. Jedoch wären im Hinblick auf die erwähnte Pyrrolreaktion außer den kettenförmigen Formeln auch ringförmige Lactamformeln, z. B. für das Monamid nach Art von

$$\begin{matrix} CH:C(CH_3).CH.CH_2.CO_2CH_3 \text{ usw.} \\ CO\text{———}NH \end{matrix}$$

im Auge zu behalten.

3. *Genetische Beziehungen zwischen Isoprendicarbonsäure und ihrer Lactonsäure.*

a) Isoprenlactonsäure aus Isoprendicarbonsäure unter dem Einflusse warmer Schwefelsäure.

2 g Dicarbonsäure wurden mit 6 g konz. Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang auf 110° erwärmt. Danach wurde mit Eis versetzt, von Spuren unveränderter Säure abfiltriert, und nach Sättigen mit Kochsalz die Lösung einige Zeit lang mit warmem Äther ausgezogen. Es wurde etwa $^3/_4$ an Gewicht einer krystallinischen Säure gewonnen, die aus einem Gemisch von Benzol und wenig Alkohol umgelöst wurde. Nach mehrmaliger Reinigung zeigte sie den Schmelzp. 129° und erwies sich in der Mischprobe als reine Isoprenlactonsäure, deren typische Reduktionsreaktionen gegenüber der Fehlingschen Lösung, Silberlösung usw. sie zeigte.[1]) Hier ist die Misch-

[1]) An auf diesem Wege gewonnener Lactonsäure bemerkten wir, daß eine frühere Angabe über das Verhalten derselben zu der Fehlingschen Lösung einer geringfügigen Berichtigung bedarf. Es war a. a. O. S. 140 schlechthin gesagt worden, die Säure redu-

Digitized by Google

probe besonders entscheidend, weil die Lactonsäure schon durch Spuren anwesender Fremdkörper im Schmelzpunkt Erniedrigung zeigt. Wenn dies daher, wie hier, nicht stattfand, so muß die Übereinstimmung als eine völlig sichere bezeichnet werden.

0,1382 g neutralisierten rasch titriert: 8,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
Für $C_7H_8O_4$ mit 1 COOH berechnet: 8,8 ccm.

b) Die gleiche Umlagerung durch Chlor- oder Bromwasserstoff in Eisessig.

3 g Dicarbonsäure wurden in 25 ccm Eisessig gelöst, und die Lösung mit gasförmigem HCl oder HBr gesättigt. Nach einigen Stunden war die vordem suspendierte Substanz ganz verschwunden. Es wurden dann Eisessig und Halogenwasserstoff unter vermindertem Drucke entfernt. Der Rückstand erstarrte allmählich und die nach der Reinigung durch Krystallisation erhaltenen halogenfreien Krystalle besaßen wieder die Kennzeichen der Lactonsäure. Erhalten wurden in beiden Fällen 2 g der umgelagerten Säure. Sie schmolz bei 128° und 129°.

0,2649 g verbrauchten zur raschen Neutralisation: 16,86 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
Für $C_7H_8O_4$ mit 1 COOH berechnet: 16,95.

c) Die gleiche Umlagerung durch Hitze.

Eine bestimmte Menge der Dicarbonsäure wurde im Schwefelsäurebade für sich auf den Schmelzpunkt erhitzt. Nachdem nach einer Minute alles verflüssigt war, wurde abgekühlt und mit Benzol und Benzin verrieben, wobei der Syrup fest wurde. Beim Umlösen aus Benzol und wenig Alkohol blieb so gut wie nichts ungelöst — ein Zeichen, daß die Lactonisierung vollständig war. Die erhaltenen Krystalle waren ebenfalls reine Lactonsäure.

---

ziere die genannte Lösung. Diese Bemerkung bedarf einer Einschränkung. Denn man beobachtet die Reduktion bei den allerreinsten, bei 130° schmelzenden Proben nur dann, wenn die Flamme die Glaswand des Reagenzrohres berührt und sie so örtlich überhitzt.

Digitized by Google

Ein Begleitstoff wurde nicht aufgefunden, außer daß die ursprüngliche Schmelze etwas nach Methylcrotonlacton roch, welches die Lactonsäure fast immer bei ihrer Bildung spurenweise zu begleiten scheint.

Nach der Feststellung, daß die Höhe des Schmelzpunkts der Isoprendicarbonsäure durch deren Übergang ins Halblacton bestimmt wird, ist es jetzt nicht mehr auffällig, wenn dieser Punkt im Verhältnis zu dem der Muconsäure (über 260°) und denen der oben beschriebenen Amide niedrig liegt.

Ferner geht natürlich bei Versuchen, durch trockne Destillation der *Isoprendicarbonsäure* Kohlenwasserstoffe zu erhalten, die Reaktion eben unbedingt über das Halblacton, und man erhält infolgedessen dessen Zersetzungsprodukte. Bevor wir dies wußten, hatten wir folgenden Versuch angestellt:

Isoprensäure (10 g) wurde vermischt mit Kieselgur und Metallpulver (Eisen oder Kupfer) und bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. Es entwich reichlich Kohlendioxyd. Zugleich gingen sich verdichtende Stoffe über. Bei der Untersuchung derselben konnte kein Isopren nachgewiesen werden. Wohl aber riechen die Öle etwas nach Dipenten. Bei der gebrochenen Destillation fanden sich außer einem teerigen Rückstand zwei Fraktionen in geringer Menge vor:

1. 0,6 g unter 11 mm Druck bei etwa 110°, 2. 1 g unter dem gleichen Drucke von 120—200° siedend. Der Rest war verteert. Da der erste Abschnitt ungefähr Siedepunkt und Geruch des einen der beiden früher beschriebenen Methylcrotonlactone besaß, so wurde das Öl mit Soda gewaschen, getrocknet und mit Alkali titriert. Es enthielt hiernach aber nur vielleicht 18 Proz. Lacton. Der Rest muß also aus anderen Stoffen sich zusammengesetzt haben. Der Versuch wurde nicht wiederholt, weil inzwischen die Lactonsäurebildung festgestellt worden war.

Digitized by Google

d) Isoprenlactonmethylester aus Isoprenmethylestersäure durch Hitze.

Genau so rasch und glatt wie bei der freien Isoprendicarbonsäure vollzieht sich die Halblactonbildung bei ihrem sauren Methylester.

10 g desselben wurden langsam über den Schmelzpunkt erhitzt, wobei geringe Kohlendioxydentwicklung stattfindet (0,1 g), und die Temperatur bis auf 210° gesteigert. Als sich weiter keine Veränderung zeigte, wurde das Öl im luftverdünnten Raume überdestilliert. Es ging vom ersten bis zum letzten Tropfen bei der Siedetemperatur des Isoprenlactonmethylesters über (179—180° unter 14 mm Druck). Erhalten wurden 9 g; es verblieb ein harziger Rückstand von 0,5 g. Beim Animpfen mit Krystallen dieses Esters erstarrte das Übergegangene rasch und vollkommen, und schmolz dann genau wie jene, auch in der Mischprobe.

4. *Verhalten der Isoprendicarbonsäure zu nascentem Wasserstoff, Bromwasserstoff und Brom.*

a) Wasserstoffaufnahme. Reduktion zu $\Delta^{\beta,\gamma}$-Dihydroisoprendicarbonsäure.

15 g Isoprendicarbonsäure (oder auch dessen saurer Ester, der durch das freiwerdende Alkali später verseift wird) wurden in 100 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH gelöst, und 250 g 2,5 prozentiges Natriumamalgam auf einmal in die Lösung gegeben. Mit *überraschender Schnelligkeit verflüssigt sich die gesamte Menge des Amalgams innerhalb weniger Minuten* und die Reduktion ist so gut wie beendet, was aus der einsetzenden Gasentwicklung hervorgeht. Der Sicherheit wegen (auch zum Zwecke vollständiger Verseifung) wurde aber noch einige Stunden stehen gelassen, und nach Abscheiden des Quecksilbers die reduzierte Säure durch Salzsäure ausgefällt. Ausbeute 12 g.

Nach dem Umlösen aus Wasser schmolz sie, wie die früher bei der Reduktion von mit Alkali behandelter

Digitized by Google

„Methylcrotonlactonessigsäure" erhaltene — damals (S. 156 a. a. O.) als β-Methylhydromuconsäure bezeichnete — Säure bei 140—141°. Bei genauem Vergleiche zwischen den auf beiden Wegen gewonnenen hydrierten Verbindungen ergab sich deren völlige Gleichheit. Isomere Säuren wurden auch diesmal nicht beobachtet. Die Zweibasizität der erhaltenen Säure wurde von neuem festgestellt.

0,0965 g neutralisierten rasch titriert: 12,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
Für $C_7H_{10}O_4$ mit 2 COOH berechnet: 12,2 ccm.

Zu der schon früher gegebenen Kennzeichnung der Säure haben wir noch nachzutragen, daß sie im sodaalkalischen Mittel mit Diazolösungen kuppelt, was nach den Erfahrungen an der Glutaconsäure nur möglich ist, wenn die Doppelbindung in der Mitte liegt, wie früher angenommen.

Auch an Bleikathoden wird Isoprendicarbonsäure leicht zur Dihydrosäure reduziert in verdünnt alkalischer Lösung.

Neutraler Dimethylester, $H_3CO_2CH_2C(CH_3):CH.CH_2CO_2CH_3$.

Der auf bekannte Weise nach der Fischerschen Methode leicht gewinnbare Ester bildet eine wasserhelle, nach Melonen riechende Flüssigkeit. Er siedet bei 245° (Thermometer im Dampf) unter 753 mm Druck.

Sein spezifisches Gewicht ist $D^{20}_4 = 1{,}0824$.

0,0917 g gaben 0,196 CO_2 und 0,0665 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}O_4$ (186)	Gef.
C	58,07	58,29
H	7,58	8,05

Zum endgültigen Nachweise der Lage der Doppelbindung haben wir den Dimethylester mit Ozon gespalten, wobei, wie im einleitenden Teile ausgeführt, Acetessigester entsteht.

1,86 g Ester wurden in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst und durch Einleiten von etwas mehr als der nötigen Menge etwa 5prozentigen Ozons ozoni-

Digitized by Google

siert. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein Sirup, der durch Kochen mit Wasser zersetzt wurde. Die Zersetzungsprodukte wurden mit Äther gesammelt, nach dessen Entfernung eine sauer reagierende Flüssigkeit zurückblieb, die mit Eisenchlorid die bekannte Rotfärbung zeigte und auch den eigentümlichen Geruch des Acetessigesters besaß. Der Ester wurde nun wegen der geringen vorliegenden Menge nicht durch seine eigenen Konstanten nachgewiesen, sondern mit Hilfe seiner außerordentlich charakteristischen Verbindung mit Hydrazin, die nach Curtius und Jay[1]) zum Methylpyrazolon führt. Von letzterem entstanden nahezu 0,3 g. Nach dem Umlösen aus Alkohol, worin die Verbindung ziemlich schwer löslich ist, schmolz sie scharf bei 215°. Auch fand sich der Schmelzpunkt beim Mischen mit einer aus Acetessigester anderer Herkunft hergestellten Vergleichsprobe völlig unverändert. Beide Substanzproben zeigten die gleichen, von v. Rothenburg[2]) angegebenen, für Pyrazolone typischen Fällungs- und Farbenreaktionen. Da der zur Ozonisation benutzte Ester in jeder Hinsicht einheitlich war, zumal er auch aus einheitlicher Säure durch vorsichtige Veresterung gewonnen worden war, so wird der theoretische Wert der Ozonspaltung durch die verhältnismäßig schlechte Ausbeute an Acetessigester, die schätzungsweise 25 bis 30 Proz. nicht überstieg, nicht beeinträchtigt. Denn es ist zu bedenken, daß die Gewinnungsmethode genug Möglichkeiten, die Ausbeute an Acetessigester zu vermindern, voraussehen läßt. Das andere Erzeugnis der Ozonspaltung, vermutlich Malonsäuremonomethylester, ließ sich bei der geringen Menge und der Schwierigkeit des Nachweises nicht feststellen. Wir beobachteten aber beim Kochen des Ozonids Kohlendioxydentwicklung; auch konnten kleine Mengen von Essigsäure erkannt

[1]) Journ. prakt. Chem. (2) **39**, 52 (1889).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 782 (1894).

Digitized by Google

werden, die, wie früher erwähnt, auch bei der Oxydation mit Permanganat auftritt.

b) Verhalten gegen starke Bromwasserstoffsäure.

Während nach oben angeführten Versuchen Bromwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur Halblactonisierung herbeiführt, ergab sich bei längerem (15 stündigem) Erhitzen von Isoprendicarbonsäure mit wäßriger Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,49 im Rohr im siedenden Wasserbade ein ganz anderes Resultat, das nur kurz erwähnt sei, weil die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Man erhält auch hierbei, ohne daß eine besondere Reaktion bemerkbar wird, aus der Isoprendicarbonsäure ein neues bromfreies Produkt. Dies ist jedoch im Gegensatze zum Halblacton zweibasisch, wie der Ausgangskörper. Einer Titration zufolge könnte es sich um eine der Isoprendicarbonsäure isomere, bzw. stereoisomere Säure handeln. Dieselbe krystallisiert aus heißem Wasser — worin sie wesentlich leichter löslich ist, als ihre Ausgangssäure — in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 230° unter vorausgehendem Sintern.

0,2425 g verbrauchten zur sofortigen Neutralisation: 31,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Für $C_7H_8O_4 = C_5H_6:(COOH)_2$ berechnet: 31,1 ccm.

c) Verhalten gegen Brom.

Die Anlagerung von Brom an die freie Isoprendicarbonsäure nimmt einen unübersehbaren Verlauf, weil hier im Gegensatze zur Muconsäure sofort — auch im Dunkeln und ohne Lösungsmittel bei vorsichtiger Einwirkung von Bromdämpfen — Bromwasserstoffentwicklung einsetzt. Das entstehende bromhaltige Öl scheint Lactoneigenschaften zu haben. Es wurde wegen seiner wenig erquicklichen Eigenschaften nicht näher untersucht.

Nimmt man an Stelle der freien Säure deren neutralen Dimethylester, so vollzieht sich die Anlagerung

Digitized by Google

des Broms zwar ohne HBr-Entwicklung, aber sie verläuft mit bemerkenswerter Langsamkeit.

Dieser Vorgang wurde zeitlich verfolgt, indem nach mehrtägiger Einwirkung die Menge des unverbrauchten Broms bestimmt wurde. Dagegen sahen wir davon ab, die auftretenden, farblosen und dicken bromhaltigen Öle näher zu untersuchen, weil sie nicht unzersetzt destillierten.

1. 1 g Ester, in 10 ccm Chloroform gelöst, wurde mit 6,5 ccm einer 30 g Brom in 100 ccm enthaltenden Chloroformlösung versetzt, entsprechend 1,95 g oder etwa 4,4 At.-Gew. Brom. Eine auch bei tropfenweiser Zugabe sichtbare Entfärbung war nicht zu bemerken. Nach einer Einwirkungsdauer von 120 Stunden im zerstreuten Licht wurde das unverbrauchte Brom jodometrisch bestimmt. Gefunden: Br 0,536 g, also addiert: 1,42 g oder etwa $3^1/_4$ Atome.

2. Der nämliche Versuch mit etwas mehr als der Hälfte der gleichen Bromlösung (3,7 ccm), also nur 2,2 Atomen Brom, ergab nach derselben Zeitdauer, daß von 0,975 g zugesetztem Brom noch 0,06 vorhanden waren. In diesem Falle war eine Menge von $2^1/_9$ Atom Brom addiert. Doch geht auch die Aufnahme der beiden ersten Atome im übrigen sehr langsam vonstatten. Ein Vergleichsversuch zeigte, daß in Eisessig die Bromaufaufnahme kaum schneller bei gewöhnlicher Temperatur sich vollzieht. Es werden also schließlich offenbar beide Doppelbindungen durch Bromaddition gelöst, doch scheint die Aufnahme der beiden letzten Atome besonders viel Zeit zu beanspruchen. In der Chloroformlösung finden sich nachher die farblosen bromhaltigen öligen Ester.

β,γ-Dibrom-β-methyladipinsäure,

$HOOC.CH_2.C(CH_3)Br.CHBr.CH_2.COOH$.

Die Bromaddition an Dihydroisoprendicarbonsäure verläuft am besten bei 40—50°; es wurde Eisessig zur Verdünnung benutzt. Nach dessen Entfernung wird das

Digitized by Google

Dibromid bei Anreiben mit Äther fest. Aus wäßrigem Alkohol prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 166°. Sie sind in Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol, Äther und Aceton.

0,3512 g gaben 0,4134 AgBr.

	Ber. für $C_7H_{10}O_4Br_2$	Gef.
Br	50,31	50,09

Mit Chinolin, alkoholischem Kali und ähnlichen halogenwasserstoffabspaltenden Mitteln erhitzt, tritt scharfer Geruch nach Isopren auf. Doch scheint dieses meist nur in kleiner Menge zu entstehen. Ebensowenig bildet aber auch Isoprendicarbonsäure das Hauptprodukt, wie bei der leicht Muconsäure zurückbildenden β,γ-Dibromadipinsäure. Bei unserer Säure scheint leichter Kohlendioxyd abgespalten zu werden, als bei der nichtmethylierten Säure.

Wir führen über die Zersetzung folgenden Versuch an:

35 g Dibromsäure wurden mit einer alkoholischen Lösung von 50 g KOH in 150 ccm Alkohol 2 Stunden lang gekocht. Die entweichenden, nach Isopren riechenden Dämpfe wurden durch abgekühlten Äther geleitet, der dann mit starker wäßriger schwefliger Säure stehen gelassen wurde. Mit der Zeit fielen die für *Isopren* typischen, schwerlöslichen weißen Flocken[1]) aus (etwa 0,4 g).

Die alkalische Lösung wurde angesäuert, wodurch viel Kohlendioxyd frei wurde. Zugleich fiel eine schwerlösliche Säure aus, die nach Schmelzpunkt (Mischprobe), Eigenschaften und Titration als *Isoprendicarbonsäure* erkannt wurde (1,7 g).

0,1574 g brauchten zur sofortigen Neutralisation: 19,8 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Für $C_5H_6{:}(COOH)_2$ berechnet: 19,8 ccm.

---

[1]) D. R. P. 236386 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Digitized by Google

Die Mutterlauge wurde ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein dickes, bei 200° unter vermindertem Drucke noch nicht destillierendes, etwas bromhaltiges Öl zurück (etwa 8 g). Beim Erhitzen war die Flüssigkeit zäh geworden, zog lange Fäden und war nur noch in Benzol löslich. Sie enthielt aber, wenigstens nachweislich, keine Isoprenpolymerisate, sondern schied nach Behandlung mit Äther ein weißes, amorphes Pulver aus. Letzteres erwies sich als eine Säure. Sie konnte in Alkali gelöst und, durch verdünnte Salzsäure unkrystallinisch, flockig wieder gefällt werden. Das Aussehen des nicht krystallisierbaren, in Wasser unlöslichen Körpers wies auf ein Polymerisat hin. Die Analysen zeigen eine Formel $C_5H_7.COOH + {}^1/_3H_2O$ an, doch bedarf diese einer Nachprüfung, weil die Wasserbestimmung zu niedrigen Wert ergab.

0,1862 g gaben 0,4125 CO_2 und 0,1205 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	61,00	60,41
H	7,34	7,51

0,2229 g verbrauchten zur sofortigen Neutralisation 19,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH; berechnet: 18,9 ccm.

Digitized by Google

Über Peroxydase;

von *Richard Willstätter* und *Arthur Stoll.*

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München

(Eingelaufen am 3. Oktober 1917.)

Am Beispiel der Peroxydase aus Meerrettich beginnen wir den Versuch, durch Verbesserung der Herstellungsmethode den Reinheitsgrad eines Enzympräparates mehr und mehr zu steigern, um es schließlich der analytischen Untersuchung zugänglich zu machen. Auf diesem Wege ist in erreichbarer Nähe die Entscheidung zu suchen, ob ein bestimmter Stoff, eine einzige Verbinduug, die enzymatische Funktion trägt oder ein System verschiedener zusammenwirkender Verbindungen. Ferner betrifft eine der ersten Fragen die Zugehörigkeit eines Metalls in organischer Bindung zu dem Enzym; es wird sich auf analytischem Wege ergeben, ob, wie man schon vermutet hat, Eisen in komplexer Bindungsweise an der Zusammensetzung des Enzyms teilhat. In weiterer Ferne liegt das Ziel, die besonderen, leicht veränderlichen Atomgruppen zu bestimmen, die an der enzymatischen Funktion wesentlichen Anteil haben, sei es durch eigene Reaktion oder durch die Bindung eines mit Additionsvermögen ausgezeichneten Metallatoms.

So verschieden die Darstellung des Enzyms von der Isolierung natürlicher Farbstoffe erscheint, diese Aufgaben haben doch bemerkenswerte Beziehungen. Bei der Darstellung von Peroxydase wie von Chlorophyll handelt es sich um Verbindungen, die infolge des Mangels an reaktionsfähigen Gruppen keine chemischen Handhaben für die Isolierung bieten. Dazu kommt bei beiden eine Eigentümlichkeit des Verhaltens, die in etwas Gemeinsamem ihren Grund haben kann, die Säureempfindlichkeit; obwohl sie keine basischen Eigenschaften haben,

Digitized by Google

werden sie durch Säuren sofort so angegriffen, daß ihre wirksamen Gruppen zerstört sind. Bei dem Pigmente ist die präparative Aufgabe ungemein erleichtert durch die Farbe, welche Ausbeute und Unversehrtheit zu kontrollieren erlaubt. Im Fall der Peroxydase wird die Beobachtung der Farbe durch Farbreaktionen und die Messung der Farbstärke durch eine kinetische Bestimmung ersetzt. Ungünstiger als bei den natürlichen Pigmenten ist die Konzentration des Enzyms in den Pflanzenteilen. Rechnet man mit einem im folgenden beschriebenen Präparate als 100prozentig, wodurch eine noch zu günstige Vorstellung von der Menge in der Pflanze hervorgerufen wird, so beträgt die Peroxydase 0,035 Proz. von frischem, 0,14 von getrocknetem Meerrettich, während zum Beispiel Chlorophyll 0,2 Proz. der frischen, 1 Proz. der trockenen Blätter ausmacht.

Unsere bisherige Kenntnis der Peroxydase ist hauptsächlich den Untersuchungen von A. Bach und R. Chodat zu verdanken, deren zweckmäßige Nomenklatur für die oxydierenden Enzyme wir übernehmen, ferner einer Arbeit von H. Euler und von I. Bolin. Den Wert ihrer Präparate haben Bach und Chodat[1]) durch die Menge des aus Pyrogallol-Hydroperoxyd entstehenden Oxydationsproduktes, des Purpurogallins, ausgedrückt, nämlich durch die gesamte Ausbeute an Purpurogallin, die mit 1 mg Peroxydase und mit dem erforderlichen Hydroperoxyd erzielt werden kann. Die Bestimmung beruht auf dem Befunde von Bach und Chodat, daß die Purpurogallinmengen „den angewandten Mengen von Peroxydase-Hydroperoxyd proportional", „daß Peroxydase und Hydroperoxyd stets in konstantem Verhältnis an der Reaktion beteiligt" seien und „daß die Peroxydase ebenso wie Hydroperoxyd im Oxydationsprozeß verbraucht" werde. Diese Sätze, die einer exakten Bestimmung des Enzyms im Wege stehen, erweisen sich als irrtümlich. Es war nur nötig, Verhält-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1342 (1904).

Digitized by Google

nisse aufzusuchen, unter denen das Enzym während seiner Anwendung vollkommen erhalten bleibt, um mit einer gegebenen Menge desselben unbegrenzte Mengen von Purpurogallin zu erzeugen. An die Stelle der Purpurogallinausbeute ist die Messung der Oxydationsgeschwindigkeit unter solchen Bedingungen zu setzen, daß die Peroxydase in der Lösung von Pyrogallol-Hydroperoxyd unversehrt bleibt.

Die zuverlässige Bestimmungsmethode bildete eine Voraussetzung der präparativen Arbeit. Denn der leitende Gedanke war die analytische Kontrolle der präparativen Methode nach zwei Richtungen: hinsichtlich der Ausbeute im Verhältnis zum angewandten Pflanzenmaterial und in bezug auf den Wirkungswert der Präparate. Wenn wir den Reinheitsgrad der gewonnenen Präparate mit dem besten von A. Bach[1]) vergleichen, nämlich mit einem nur als verdünnte Lösung durch Ultrafiltration erhaltenen Präparate, so sind die im folgenden beschriebenen Rohprodukte 4- bis 8mal und unsere gereinigten Enzympräparate 18 mal kozentrierter. Wäre also unsere Peroxydase 100prozentig, was ja bestimmt nicht zutrifft, so würde in jener durch Ultrafiltration gereinigten Lösung etwa 5prozentige, in dem durch Dialyse gereinigten Produkte von A. Bach und J. Tscherniack[2]) 2prozentige Peroxydase vorliegen.

Das beste Peroxydasepräparat ist derart wirksam, daß von 1 mg desselben unter den für die Erhaltung des Enzyms geeigneten Bedingungen, die nicht entfernt die maximale Purpurogallinmenge ergeben sollen, in 5 Minuten 700 mg Purpurogallin gebildet werden. Ein solches Präparat besteht in der Hauptsache aus einem stickstoffhaltigen Glucoside, das über 30 Proz. Pentose und die äquimolekulare Menge eines anderen Zuckers, wahrscheinlich einer Hexose, aufweist. Es enthält Mineralbestandteile und zwar neben Erdalkalien Eisen, dessen Prozentbetrag

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2122 und 2125 (1914).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2345 (1908).

Digitized by Google

bei der Reinigung eines Enzympräparates parallel mit seiner Wirkung zu steigen schien.

Die vorliegende Mitteilung bildet nur den Anfang der beabsichtigten Untersuchung; nur ein äußerer Grund, die Unmöglichkeit, gemeinsam die Arbeit fortzusetzen, nötigt uns zur Veröffentlichung vor erreichtem Abschluß.

I. Darstellung der hochwertigen Peroxydasepräparate. Leitlinien der Isolierung.

Zur Gewinnung von Peroxydase pflegt man die Wurzeln zu zerkleinern und zu pressen oder zu extrahieren; in den Saft geht das Enzym zusammen mit einer ungemein großen Menge von Begleitstoffen über. Das Verfahren ist von A. Bach und R. Chodat[1]) angegeben worden. Aus zerkleinertem Meerrettich wird nach mehrmaligem Vorextrahieren mit Alkohol das Enzym durch 40prozentigen Alkohol ausgezogen und mit starkem Alkohol aus dem Extrakt gefällt. Statt dessen preßt man auch die Wurzel von Meerrettich oder weißer Rübe und fällt den Saft in zwei Fraktionen mit Alkohol; der erste Niederschlag ist wenig wirksam, der zweite, nochmals aus 40prozentigem Alkohol mit stärkerem abgeschieden, liefert die Peroxydase in 10- bis 20prozentiger Ausbeute. Zur Reinigung wird nach A. Bach und J. Tscherniack das sehr geringwertige Enzympräparat mit basischem Bleiacetat behandelt und nach der Entbleiung der Dialyse durch tierisches Pergament unterworfen. Da aber diese Dialyse wenig befriedigende Resultate gab, versuchte A. Bach[2]) die Anwendung der Ultrafiltration durch eine

[1]) A. Bach und R. Chodat, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 600 (1903); E. de Stöcklin, Trav. de l'Inst. de Bot. VII. sér., Bd. **7**, 17 (1907); A. Bach und J. Tscherniack, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2345 (1908); R. Chodat in Abderhaldens Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden **3**, 45 (1910). Weitere Angaben über die Darstellung der Peroxydase finden sich bei H. Euler und I. Bolin, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **61**, 72 (1909) und bei N. T. Deleano, Biochem. Zeitschr. **19**, 266 (1909).

[2]) A. Bach, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2122 (1914).

Digitized by Google

mit Kollodium getränkte Leinwandhülse. Das Verfahren war sehr langwierig; die zurückbleibende Lösung, die 0,127 g Substanz aus 2 kg Meerrettich enthielt, übertraf an Wirksamkeit die früheren Präparate, war aber zu verdünnt, um gefällt zu werden. Bei allen beschriebenen Präparaten war die Enzymausbeute und der erreichte Reinheitsgrad niedrig.

Für die im folgenden beschriebene Methode sind drei Richtpunkte bestimmend:

1. *Dialyse im Pflanzenmaterial.* Der erste leitende Gedanke ist die Anwendung der Dialyse durch die pflanzliche Membran zur Beseitigung der leichter diffundierenden, niedrigmolekularen Begleitstoffe. Solange die Zelle unversehrt bleibt, hält sie bei der Dialyse das Enzym zum größten Teil zurück, während Salze, Zucker und andere Stoffe hinausdiffundieren. In entgegengesetztem Sinne wie bei der Diffusionsmethode der Zuckerindustrie dient also die Osmose aus der geschnittenen Wurzel in fließendes Wasser zur Reinigung der in der Zelle zurückbleibenden Pflanzenstoffe. Danach wäre schon durch Pressen ein viel konzentrierteres Peroxydasepräparat zu erlangen.

Bei der vier bis sechs Tage dauernden Dialyse geht immerhin etwas vom Enzym verloren, zumal beim Schnitzeln ein Teil der Zellen zerrissen wird. Der Verlust an Peroxydase betrug etwa 20 Proz.; trotzdem verbesserte dieses Verfahren außer dem Reinheitsgrad auch die Ausbeute an Enzym. Das Trockengewicht von Meerrettich vermindert sich um ein Drittel, die Asche bleibt prozentual gleich, nämlich 10 Proz. (als Sulfat gewogen) vor und nach der Diffusion.

2. *Adsorption im Pflanzenmaterial beim Behandeln mit Oxalsäure.* Der zweite Schritt der Isolierung beruht auf der Beobachtung, daß bei der Einwirkung der Oxalsäure die Dialyse fortschreitet und zugleich die Peroxydase von der pflanzlichen Masse adsorbiert wird.

Die noch lebende Pflanzenzelle hat auch bei lang-

Digitized by Google

dauernder Dialyse mitsamt dem Enzym viele andere Stoffe zurückgehalten. Die Dialyse läßt sich erst wirksam fortsetzen nach tiefgreifender Veränderung der Zelle, die bei der Behandlung mit Säure erfolgt. Diese Operation geschieht mit einer gut ausprobierten Menge von Oxalsäure, da von einem Überschuß die Peroxydase zerstört würde. Die Meerrettichschnitzel werden in die verdünnte Säure während 4 bis 6 Stunden eingelegt. Da bei dieser Behandlung die regulierende Wirkung des lebenden Protoplasmas aufgehoben und die Enzymtätigkeit entfesselt wird, so beginnt der Abbau der zuvor geschützten Stoffe. Senföl wird in großer Menge in Freiheit gesetzt wie sonst nur beim Zerreiben. Hochmolekulare Substanzen werden also in leichter diffundierende, niedrigmolekulare umgewandelt. Auch scheint der Plasmaschlauch durchlässiger zu werden. Die während der Dialyse stark aufgequollene Wurzel welkt und schrumpft, und sie gibt soviel von den gespeicherten Stoffen ab, daß ihr Gewicht auf die Hälfte zurückgeht. Das Trockengewicht vermindert sich dabei um mehr als ein Viertel, die Menge der Mineralstoffe sinkt auf die Hälfte. Von der Oxalsäure werden zugleich etwa $^4/_5$ aufgenommen, während der Rest in der Lösung sich nur teilweise mit Alkalien absättigt.

Bei dieser Fortsetzung der Dialyse ist zugleich Fällung der Peroxydase eingetreten. Das ist wahrscheinlich als eine Folge der Koagulation von Eiweißkörpern zu verstehen, die das Enzym adsorbieren. Durch die Fällung wird die Peroxydase so fest gebunden, daß die Wurzel mit nur geringem Verlust an dem Enzym zerkleinert, ausgepreßt und gewaschen werden kann. Weniger vollständig ist die Adsorption der Peroxydase, wenn zuerst die Zerkleinerung und danach die Einwirkung der Oxalsäure vorgenommen wird.

Der Peroxydase fehlen saure Merkmale und sie zeigt auch nicht ausgesprochene basische Eigenschaften. Es ist nicht möglich, sie in Verbindungen mit starken Säuren

Digitized by Google

überzuführen, ohne ihre Wirksamkeit zu vernichten. Dennoch ergibt sich aus dem Versuche, daß die saure Reaktion des Mediums für die Adsorption[1]) Voraussetzung ist, sei es, daß die Oxalsäure, indem sie als Calciumsalz niedergeschlagen wird, saure Gruppen hochmolekularer Stoffe freilegt, oder daß sie sich an basische Gruppen derselben anlagert unter Bildung von sauren Oxalaten.

Das Verhalten des Enzyms in dieser Phase der Isolierung kann durch den Hinweis auf die Zusammensetzung des Hämoglobins veranschaulicht werden. Das Hämoglobin scheint uns nämlich am besten als kolloide Adsorptionsverbindung[2]) erklärt zu werden, bei deren Bildung sich die Affinität basischer Gruppen des Globins zu elektronegativen Gruppen des Hämochromogens betätigt.

3. *Fraktionierte Extraktion mit Alkali.* Die Peroxydase läßt sich dem Wurzelbrei erst nach vollständiger Absättigung seines Säuregehaltes entziehen. Bei der Einwirkung von Bariumhydroxyd bis zur neutralen Reaktion werden in einem ersten Auszug saure Begleitstoffe weggeführt. Darauf nimmt das Pflanzenmaterial noch eine große Menge Baryt auf, bis das Enzym in das nur wenig Alkali enthaltende Wasser übergeht.

Die Abscheidung der Peroxydase geschieht durch fraktionierte Fällung mit Alkohol, ähnlich wie bei Bach und Chodat, aber nach Einengen im Vakuum.

Die Wirkung der Dialyse und der Oxalsäurebehandlung auf das enzymhaltige Material drückt sich in den quantitativen Bestimmungen aus, welche die nachfolgende Tabelle verzeichnet.

---

[1]) Über den namentlich aus den Arbeiten von L. Michaelis bekannten Einfluß der elektrochemischen Natur der Enzyme auf ihre Adsorption referiert C. Oppenheimer in „Die Fermente und ihre Wirkungen“ (IV. Aufl. 1913), S. 32.

[2]) Siehe dazu die experimentellen Bemerkungen der Dissertation von A. Madinaveitia „Zur Kenntnis der Katalase“, Zürich 1912, S. 14.

Digitized by Google

Verarbeitung von 5 kg Meerrettich.

Beschreibung des Materials	Trocken-gewicht (g)	Asche (Sulfat) Menge in g	Asche (Sulfat) Proz des Trockengew.	Enzymgehalt in Proz. d. Theorie
Frische Schnitzel .	1250	125	10	100
Dialysierte Schnitzel	820	85	10,5	79
Mit Oxals. behand. Schnitzel . . .	600	46	8	nicht genau bestimmbar
Enzympräparat . .	1,65 bis 2,45	etwa 0,1	—	28 bis 35

Angaben über Ausbeute und Reinheitsgrad. Die in irgend einem Peroxydasepräparat vorhandene Enzymmenge, also die Konzentration der Peroxydase wird durch die *„Purpurogallinzahl"* gemessen, nämlich durch die unter der Wirkung von 1 mg Enzympräparat auf Pyrogallol + Hydroperoxyd unter bestimmten Bedingungen entstehende Menge von Oxydationsprodukt.

Um die Ausbeute an Peroxydase zu bestimmen und die nach Menge und Wirsamkeit differierenden Präparate aus verschiedenen Versuchen zu vergleichen, bilden wir aus der Substanzmenge und der Purpurogallinzahl das *„Menge-Wert-Produkt"*.

Dieses Produkt bliebe für den Fall quantitativer Ausbeute an Peroxydase vom Ausgangsmaterial bis zum Endpräparat konstant. In den Versuchen betrug das Menge-Wert-Produkt für die angewandten 5 kg frischen Meerrettich 1220, für diese Charge nach der Dialyse 960, für das daraus gewonnene Rohprodukt der Peroxydase 340 bis 430.

Der Quotient aus den Menge-Wert-Produkten für das Pflanzenmaterial und das Enzympräparat gibt für das letztere die Ausbeute in Prozenten der Theorie an. Sie betrug 28 bis 35 Proz. Die Tabelle verzeichnet für einige Beispiele der Verarbeitung von 5 kg Meerrettich die Ausbeute an Enzympräparat und seinen Reinheitsgrad.

Digitized by Google

Enzym-präparat (g)	Purpuro-gallinzahl	Menge-Wert-Produkt	Ausbeute in Proz. d. Theorie
3,1	133	412	34
3,0	130	390	32
2,45	140	343	28
2,9	145	420	34
1,65	262	432	35

Darstellung des Rohproduktes.

Der Meerrettich liefert gleichmäßig gute Präparate bis Juni. Wir verarbeiteten jeweils 5 kg auf einmal und schnitten die von schadhaften Stellen befreiten Wurzeln, die durch mehrstündiges Einlegen in Wasser zum Schnitzeln geeignet gemacht waren, quer zur Wurzelachse in Streifen oder Scheiben von $^1/_2$ bis 1 mm Dicke. Sie wurden 4 bis 6 Tage lang der Dialyse in fließendem Leitungswasser unterworfen. Dabei vermehrte sich durch Quellung das Gewicht auf $6^1/_2$ kg. Während der letzten Tage dunkelt die Wurzel; namentlich bei Material, das gute Ausbeute liefert, zeigt sich dunkelgelbe bis bräunliche Farbe. Während frische Meerrettichstücke beim Eintragen in wasserstoffsuperoxydhaltige Pyrogallollösung sofort sich und die Flüssigkeit stark braun färben, bleiben die dialysierten, da sie oberflächlich ihre Peroxydase verloren haben, in der Farbe längere Zeit unverändert und färben auch die Pyrogallollösung nicht. Erst beim Stehen bildet sich in der noch immer farblosen Flüssigkeit auf den Stücken, zu deren intakten Zellen das Reagens hineindiffundiert, ein prächtiger Rasen von tieforangefarbigen Purpurogallinkrystallen.

Die Schnitzel wurden an der Pumpe möglichst trocken gesaugt und dann in 10 Liter Wasser, die 40 g kryst. Oxalsäure gelöst enthielten, 4 bis 6 Stunden lang digeriert. Nach dieser Zeit findet man in Proben, daß das Enzym fast quantitativ niedergeschlagen ist, so daß man durch Zerreiben und Anrühren mit Wasser nur einen kleinen Anteil extrahieren kann. Bei Anwendung von weniger Oxalsäure würde die Wurzel beim Zerreiben und Aus-

Digitized by Google

ziehen mit Wasser noch beträchtlich Peroxydase verlieren, mit mehr Oxalsäure dagegen, zum Beispiel mit der anderthalbfachen Menge, wird der Enzymverlust durch Zersetzung, der auf keinen Fall ganz zu vermeiden ist, zu bedeutend. Zerkleinerung des Materials vor der Oxalsäurebehandlung hat sich nicht bewährt; nach dem Mahlen befindet sich das Enzym zum großen Teil in dem verdünnten Zellsaft und es wird bei allmählichem Eintragen der Oxalsäure in den Brei nur unvollständig niedergeschlagen, so daß die umgebende Flüssigkeit stark peroxydatische Wirkung behält. Eine ähnliche Veränderung wie bei der Oxalsäurebehandlung zeigt sich in den Schnitzeln beim Gären; indem das Pflanzenmaterial sauer wird, adsorbiert es viel Enzym, das nur durch Alkalibehandlung frei wird.

Die Schnitzel werden von der trüben, viel Senföl enthaltenden, sauren Flüssigkeit auf der Nutsche abgesaugt und abgepreßt, so daß ihr Gewicht nur noch 2,8 bis 3 kg beträgt, und nun in der Syenitwalzenmühle 3 bis 4 mal, zuletzt mit sehr eng gestellten Walzen, zu einem dünnen Brei gemahlen. Dieser ist von so plastischer Beschaffenheit, daß es zu schwierig wäre, ihn von dem übrigens peroxydatisch fast unwirksamen, milchigen Saft abzupressen. Statt dessen wird der Meerrettichbrei mit 7 Liter Wasser vermischt, in einer Steinzeugnutsche von 50 cm Durchmesser auf Koliertuch abgesaugt und noch weiter gewaschen, indem man über Nacht unter Saugen durch die etwa 3 cm hohe Schicht 15 Liter Wasser durchfließen läßt. Dasselbe ist mit 1,5 g Oxalsäure versetzt, um die Dissoziation der Adsorptionsverbindung von Peroxydase mit der Pflanzensubstanz herabzumindern. Nach scharfem Absaugen wird die Masse, in eine doppelte Lage von Koliertuch eingepackt, unter die Hebelpresse gebracht. Es ist nötig, den Preßkuchen wiederholt zu zerteilen und aufs neue zu pressen. Sein Gewicht geht auf $1^1/_2$ kg zurück; der abfließende Saft enthält wenig Peroxydase. Der fein zerriebene Preßrückstand wird darauf

Digitized by Google

mit 1 Liter $^1/_3$- bis $^1/_2$ gesättigter Bariumhydroxydlösung, die man allmählich zusetzt, verrührt. Die Faser färbt sich an Stellen mit überschüssigem Alkali hellgelb. Durch gründlichstes Verarbeiten des Pulvers mit der Flüssigkeit wird ungleichmäßiger Verteilung des Bariumhydroxydes vorgebeugt, damit noch nicht zuviel Enzym in Lösung gehe. Die Reaktion des Wurzelbreies bleibt schwach sauer oder wird neutral. Nach $^1/_2$stündiger Behandlung mit der Barytlösung trennt man unter der Presse den Vorextrakt ab, gewöhnlich etwas mehr als 1 Liter Flüssigkeit von nur mäßiger peroxydatischer Wirksamkeit und einem Gehalt von beispielsweise 3 g Trockensubstanz.

Der Preßkuchen wird nun zur Isolierung des Enzyms von neuem zerrieben und mit $1^1/_4$ Liter bei 20° gesättigter Bariumhydroxydlösung angerührt. Das Hydroxyd läßt sich dabei nicht durch Bariumcarbonat ersetzen, da dieses infolge seiner Unlöslichkeit nicht in das Innere der Partikel eindringt und nur einen Teil der Peroxydase in Freiheit setzt. Nach etwa halbstündiger Einwirkung des Ätzbaryts gewinnen wir durch scharfes Abpressen $1^1/_2$ Liter eines sehr wirksamen Auszugs. Er wird sofort unter Schütteln in einer Stöpselflasche mit Kohlensäure bis zu schwach saurer Reaktion bearbeitet.[1]) Nur wenig Bariumcarbonat fällt aus, da die Hauptmenge des Erdalkalis vom Pflanzenmehl absorbiert worden ist. Es lohnt sich, auf ähnliche Weise und zwar durch halbstündiges Bearbeiten des wieder zerteilten Preßkuchens mit je $^1/_2$ Liter nur halbgesättigter Bariumhydroxydlösung zwei weitere Auszüge zu bereiten, die hinter dem ersten Extrakt in ihrem Gehalt an Enzym, aber nicht hinsichtlich seines Reinheitsgrades zurückstehen.

[1]) Bei der Ausfällung des Bariums mit Schwefelsäure ist es kaum zu vermeiden, daß sie stellenweise vorübergehend im Überschuß dem Enzym begegnet und es zerstört; verdünnt man aber die Säure sehr stark, so wirkt die Vermehrung der Flüssigkeit nachteilig.

Digitized by Google

Jeder einzelne Auszug wird nach der Neutralisation durch Kohlensäure mit $^9/_{10}$ seines Volumens 96prozentigen Alkohols versetzt. Der nicht sehr reichliche Niederschlag enthält schleimartige Substanzen, während die Peroxydase in Lösung bleibt. Die vereinigten Auszüge bleiben zur Klärung über Nacht im Eisschrank stehen, dann läßt sich die Enzymlösung durch eine Schicht von grobem Talk über Koliertuch klar absaugen. Das ist ein Vorteil, den die gründliche Dialyse bewirkt hat; ohne sie gestaltet sich die Filtration sehr langwierig. Einen weiteren Nutzen bietet die langdauernde Dialyse bei dem nun folgenden Abdampfen der wäßrig-alkoholischen Lösung im Vakuum, das nur nach jener Vorbehandlung ohne lästiges Schäumen und Übersteigen ausführbar ist. Auf zwei Kolben verteilt, die mit Vorlagen in Eis-Kochsalzmischung verbunden sind, wird die Peroxydaselösung in 3 bis 4 Stunden auf 50—70 ccm eingeengt. Die Badtemperatur ist 50°, die Innentemperatur der Kolben 30°, sie sind nur bis zum Niveau ihres Flüssigkeitsinhalts eingetaucht. Die durch etwas Bariumcarbonat getrübte Lösung filtrieren wir an der Pumpe durch eine dünne Talkschicht und waschen mit möglichst wenig Wasser, zweimal 10 ccm, nach, womit zuvor die beiden Kolben nacheinander sorgfältig ausgespült worden sind.

Dann wird die Peroxydase durch Vermischen mit der 5fachen Menge von absolutem Alkohol unter Umschwenken gefällt. Bei guten Versuchen bildet der Niederschlag feine, wenig gelblich gefärbte Flocken, die sich alsbald am Boden zu einer etwas teigigen Masse zusammenballen. Nach kurzem Verweilen im Eisschrank wird die überstehende, nur noch wenig enzymhaltige Flüssigkeit abgegossen, da bei längerem Stehen Bariumsalze organischer Säuren, namentlich Bariumacetat, auskrystallisieren und das Enzympräparat verunreinigen. Die Fällung der Peroxydase wird beim Anreiben mit Alkohol pulverig, so daß sie auf gehärtetem Filtrierpapier abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen werden kann.

Digitized by Google

Reinigung durch Umfällung.

Schon durch Umfällung der Peroxydase aus wäßriger Lösung mit Alkohol wird ihr Reinheitsgrad gesteigert, indem z. B. Salze organischer Säuren, namentlich Bariumacetat, in der Mutterlauge bleiben oder zum mindesten langsamer ausfallen als das Enzym. Das Rohprodukt löst sich in Wasser, 2,6 g in 30 ccm, sehr träge auf, wenn man die aufquellenden Partikel zerdrückt. Die klare, braune Lösung, die deutlich alkalisch reagiert und gewöhnlich eigentümlich basisch riecht, wird mit dem fünffachen Volumen Alkohol gefällt. Die Mutterlauge ist peroxydatisch unwirksam, sie gibt mit Äther nur noch eine Trübung. Die Purpurogallinzahl des Präparates erhob sich von 145 auf 170, Wiederholung des Umfällens steigerte sie nicht mehr beträchtlich.

Eine wirksamere Reinigung beruht auf der Anwendung einer geringen Menge Schwefelsäure beim Umscheiden; es ist nur so viel zu verwenden, daß die alkalische Reaktion des Rohproduktes verschwindet und daß beigemengte Bariumsalze zersetzt werden, aber die Lösung darf nur schwach sauer werden, da sonst das Enzym leidet. Der Erfolg hängt davon ab, daß man eher zu wenig als zu viel Säure anwendet.

Das beste Rohprodukt hatte die Purpurogallinzahl 262; 1 g davon wurde in 20 ccm Wasser gelöst und die bräunliche Flüssigkeit unter Umschwenken vorsichtig mit 6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Bariumsulfat fiel sehr fein aus. Die immerhin deutlich sauer reagierende Lösung zentrifugiert man oder filtriert sie durch Talk und vermischt Anteil für Anteil, ohne das Ende des Filtrierens abzuwarten, mit dem 6fachen Volumen Alkohol. Die flockige Fällung wird beim Stehen im Eisschrank filtrierbar. Die Purpurogallinzahl des Präparates ist auf 360 gestiegen.

Digitized by Google

Trennung der Peroxydase mit Quecksilberchlorid von einem anderen stickstoffhaltigen Glucoside.

Die Rohprodukte und umgeschiedenen Präparate der Peroxydase sind im wesentlichen Gemische von zwei verschiedenen Stoffen, die so viel Gemeinsames im Verhalten zeigen, daß sie bei den üblichen Reinigungsoperationen immer vermischt bleiben. Es gelingt, mit Quecksilberchlorid ein die Peroxydase begleitendes basisches Glucosid oder Glucosidgemenge abzutrennen und aus der Mutterlauge die Peroxydase von bedeutend höherem Reinheitsgrad wieder abzuscheiden. Mit dem durch Quecksilberchlorid fällbaren Anteil ist nicht identisch der Abkömmling der Peroxydase, der aus ihr bei der Zerstörung ihrer enzymatischen Wirksamkeit z. B. bei der Einwirkung von Säure hervorgeht; denn dieses Derivat wird ebensowenig wie die Peroxydase selbst von dem Reagens gefällt.

Mit Quecksilberchlorid oder -acetat gibt die wäßrige Lösung der Peroxydasepräparate, zu welchen die beschriebene Methode führte, noch in ziemlich großer Verdünnung eine flockige Fällung, die sich auf Zusatz von viel Wasser wieder klar auflöst, die aber in überschüssigem Quecksilberchlorid sehr schwer löslich ist. Öfters bleibt die mit dem Quecksilbersalz versetzte Flüssigkeit klar, wird aber gallertig, und die kolloid gelöste Quecksiberverbindung läßt sich durch eine Spur Chlorcalcium sofort abscheiden. Der Niederschlag ist auch nach wiederholtem Waschen mit verdünnter Sublimatlösung noch so stark wirksam gegen Pyrogallol-Hydroperoxyd (die in Pyrogallollösung suspendierten Flöckchen der Fällung werden auf Zusatz von Hydroperoxyd sofort stark braun), daß man ihn für Peroxydase halten könnte. Allein die Hauptmenge des Enzyms und zwar sehr konzentriertes ist in der quecksilberchloridhaltigen Mutterlauge geblieben und wird durch Alkohol gefällt, zunächst noch mit einem Gehalt an Sublimatverbindung von enzymatisch unwirksamem Glucosid. Es ist gefährlich, das so erhaltene Peroxydasepräparat zu trocknen. Quecksilberchlorid in

Digitized by Google

höherer Konzentration zerstört wie Mineralsäure das Enzym, auch das Additionsprodukt des Begleiters wirkt darauf schädigend ein. Aber beim Wiederaufnehmen mit Wasser bleibt die Quecksilberverbindung in weißen Flocken ungelöst zurück, während die Peroxydase eine bräunliche Lösung bildet. Bei wiederholtem Auflösen ist die Menge des Unlöslichen gering. Eine andere Abtrennung des Quecksilberchlorids vom Enzym, nämlich durch Ausfällen des Quecksilbers, ist nicht ausführbar, und so ist auch die Zerlegung der Quecksilberverbindung des basischen Glucosids umständlich. Die gummiartigen Lösungen halten das Quecksilber z. B. bei Anwendung von Schwefelwasserstoff oder Alkalien in Lösung, so daß nicht einmal durch Elektrolytzusatz Quecksilbersulfid aus der kolloiden Glucosidlösung ausgeflockt werden kann. Darum ist Quecksilberacetat ungeeignet an Stelle des Chlorides; denn beim Fällen der Peroxydase durch Alkohol aus der Mutterlauge der Quecksilberverbindung bildet das Acetat durch Dissoziation Quecksilberoxyd, das mit dem Enzym ausfällt und sich nicht davon trennen läßt.

Das mit Quecksilberchlorid gebildete Additionsprodukt wird nicht durch Abscheidung des Quecksilbers, sondern umgekehrt durch die Ausfällung der organischen Komponente zerlegt. Nach Zusatz von wenig Mineralsäure liefert die Lösung mit Alkohol eine Fällung des Glucosids, während Quecksilber in der Mutterlauge bleibt, und beim Wiederholen verliert das Präparat seinen Quecksilbergehalt ganz oder bis auf Spuren.

Isolierung der Peroxydase. Als Beispiel für die Trennung von peroxydatisch wirksamem und unwirksamem Glukosid soll die Reinigung von 7,5 g eines Präparates von verhältnismäßig niedriger Konzentration, nämlich der Purpurogallinzahl 70—80, beschrieben werden. Dieses Rohprodukt aus einigen unserer frühesten Darstellungen löste sich beim Zerreiben in 100 ccm Wasser fast klar aber noch ziemlich dickflüssig auf. Erst beim Verdünnen mit weiteren 50 ccm und beim Stehen zerteilen sich die

Digitized by Google

letzten schleimigen Klümpchen. Um die Fällung nicht zu plötzlich entstehen zu lassen, da sie sonst zu viel Peroxydase mitreißt, trugen wir zweimal je 10 ccm 0,5prozentiger Quecksilberchloridlösung ein. Die Flüssigkeit war nun gelatinös; sie gab mit 10 ccm 5prozentigem Chlorcalcium einen dichten Niederschlag, von dem die bräunliche Enzymlösung durch Koliertuch abgesaugt wurde. Die Fällung, die auf einer kleinen Nutsche abgepreßt war, verrieben wir, um ihr noch Peroxydase zu entziehen, mit 20 ccm 0,5prozentigem Quecksilberchlorid. So entstand ein gummiartiger Brei, der erst auf Zusatz von 0,5 g Calciumchlorid in 1 ccm Wasser körnige Beschaffenheit annahm und filtrierbar wurde. Die Quecksilberverbindung (über ihre Weiterverarbeitung siehe den besonderen Abschnitt) ließ sich nun wieder von einer recht aktiven Peroxydaselösung absaugen. Darauf fällten wir die vereinigten Filtrate (etwa 200 ccm) mit dem 6fachen Volumen Alkohol. Die entstehende sehr feine Suspension gab in der Zentrifuge ein dichtes Sediment, das man mit etwas 96prozentigem Alkohol anschlämmte und mit 100 ccm absolutem Alkohol verdünnte. Nach erneutem Zentrifugieren sammelten wir den Bodenkörper auf einem kleinen gehärteten Filter an der Pumpe, um ihn nach dem Waschen mit einigen ccm Alkohol trocken zu saugen und ihn alsbald mit 20 ccm Wasser wieder zu verreiben. Dabei blieb viel Quecksilberverbindung ungelöst, aber in nicht filtrierbarer Form. In einer kleinen Blutzentrifuge, in deren Gläser die Suspension gespült ward, trennte sich von kompakter weißer Abscheidung die klare bräunliche Enzymlösung. Der Bodenkörper lieferte beim Anrühren mit weiteren 10 ccm Wasser und wiederholtem Zentrifugieren noch einen zweiten brauchbaren Peroxydaseauszug. Das Enzym fiel beim Verdünnen der wäßrigen Lösung mit 6 Tln. Alkohol in feinen bräunlichen Flocken aus, die, über Nacht bei 0° aufbewahrt, mittels der Zentrifuge isoliert und mit Alkohol gewaschen und dann auf der Nutsche abgesaugt wurden.

Digitized by Google

Nun schien sich das Peroxydasepräparat mit nur noch schwacher Opalescenz zu lösen, aber es war nochmals möglich, Quecksilberverbindung von ihr abzutrennen. Beim Aufnehmen des alkoholfeuchten Präparates mit 5 ccm Wasser entstand eine Suspension von Gallertkugeln, erst nach Verdünnen auf 20 ccm und zweistündigem Stehen war ein beträchtlicher Niederschlag ausgeflockt. Die Lösung trennten wir davon wieder durch Zentrifugieren und bearbeiteten das Sediment noch einmal mit 10 ccm eiskaltem Wasser. Es kam allerdings auch vor, daß Beimischungen kolloider Art die abermalige Ausflockung von Quecksilberverbindung erschwerten, so daß sie erst nach stärkerem Verdünnen mit Wasser eintrat; die zentrifugierte Enzymlösung mußte man dann im Vakuum wieder einengen.

Endlich ist die Peroxydase durch Vermischen ihrer wäßrigen Lösung mit dem 6fachen Volumen Alkohol niedergeschlagen, nach einigem Stehen in Eiswasser zentrifugiert und auf einem Hartfilter gesammelt worden. Das Präparat enthielt noch 60 Proz. vom Enzym des angewandten Rohproduktes und zwar in $5^1/_2$- bis 6facher Konzentration. Die Ausbeute betrug nämlich 0,8 g und die Purpurogallinzahl 430. In zwei weiteren Beispielen für die Anwendung der Trennungsmethode erhöhte sich die Purpurogallinzahl der Peroxydase auf die günstigsten Werte, zu welchen die Untersuchung geführt hat. 2 g eines Rohproduktes (Purpurogallinzahl 133) lieferten mit einer Enzymausbeute von gleichfalls 60 Proz. ein Präparat von der Purpurogallinzahl 600 und 4,5 g Rohprodukt (Purpurogallinzahl 140) gaben trotz etwelcher Verluste 0,45 g Peroxydase (Analysenpräparat), deren Purpurogallinzahl, nach langem Trocknen und dann bald nach der Auflösung bestimmt, etwa 670 betrug.

Isolierung des fällbaren Glucosids. Um die Quecksilberverbindung durch Säure zu zerlegen, nahmen wir sie zunächst mit 100 ccm Wasser auf. Beim Stehen während einiger Stunden quoll sie stark auf und gab schließlich

Digitized by Google

eine syrupöse Lösung, worin noch Gallertkugeln verteilt waren. Sie wurde mit 100 ccm 2n-Salzsäure versetzt; danach war die Lösung klar und dünnflüssig. Beim Fällen mit 6 Volumen Alkohol entstand ein flockiger weißer Niederschlag, der sich beim Stehen im Eisschrank so gut absetzte, daß sich die Flüssigkeit davon abgießen ließ. Die Fällung bearbeiteten wir einige Stunden mit absolutem Alkohol, zuletzt in der Reibschale, um sie feinpulvrig zu machen. Da eine Probe mit Schwefelwasserstoff noch dunkelbraune Farbe gab, lösten wir das wieder zu einer Gallerte aufquellende Produkt in 50 ccm Wasser und behandelten es mit 5 ccm 20prozentiger Schwefelsäure. Nach der Beseitigung von ein wenig Niederschlag mittelst der Zentrifuge wurde das Glucosid von neuem mit Alkohol gefällt. Die feinen, weißen Flocken trennten wir von der Mutterlauge und ließen sie, mit 40 ccm Alkohol angerieben, im Eise stehen. Um das nun sauer reagierende Präparat von gebundener Schwefelsäure zu befreien, nahmen wir es mit 50 ccm Wasser wieder auf und versetzten es vorsichtig mit wenig geschlämmtem Bariumcarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaktion. Nach Beseitigung des Niederschlages durch Zentrifugieren vermischten wir die Glucosidlösung abermals mit dem 6fachen Volumen Alkohol und fällten mit 0,4 g Calciumchlorid, gelöst in Alkohol. Das mit Alkohol gewaschene Präparat, 2,9 g, wies keinen Gehalt an Quecksilber mehr auf.

Die beim Auflösen der Peroxydasefällungen unlöslich hinterbliebenen Anteile verhielten sich gleich der zuerst abgeschiedenen Hauptmenge von Quecksilberverbindung und ließen sich in der nämlichen Weise, mit entsprechend geringeren Mengen der Reagenzien, von Quecksilber und Mineralsäure befreien. Die Ausbeute erhöhte sich dadurch noch um $^1/_2$ g.

II. Bestimmung der Peroxydasewirkung.

Die Versuchsbedingungen für die Messung der Wirksamkeit sollen so gewählt werden, daß das Enzym wäh-

Digitized by Google

rend der erforderlichen Zeit unversehrt bleibt. Nach dieser Richtschnur ist eine geeignete unschädliche Konzentration von Hydroperoxyd zu ermitteln und ein Medium zu suchen, worin die Peroxydase vor der schädigenden Wirkung der Säure geschützt ist. Diesen Anforderungen haben die früheren Bestimmungsmethoden nicht Rechnung getragen. A. Bach und R. Chodat hielten es sogar für eine wesentliche Eigenschaft der Peroxydase, bei ihrer Wirkung selbst aufgebraucht zu werden. Für ihre Bestimmungen diente die Bildung von Purpurogallin und die Oxydation von Jodkalium bei Gegenwart von Essigsäure. Bei der Oxydation des Pyrogallols glaubten Bach und Chodat[1]) zu beweisen, daß Hydroperoxyd und Peroxydase miteinander stets in konstantem Verhältnis reagieren; so vermochte ein für diese Versuche angewandtes Präparat etwa sein eigenes Gewicht von Hydroperoxyd zu aktivieren. Auch bei der zweiten Bestimmungsweise der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Jodwasserstoff, war das Ergebnis von Bach[2]): „Die Peroxydase wird im Aktivierungsprozeß sehr rasch und unwiederbringlich zerstört." In diesem Falle ist nicht allein durch das Hydroperoxyd in seiner zu hohen Konzentration die Peroxydase angegriffen worden, die Reaktion ist auch darum für eine exakte Bestimmung ungeeignet, weil sie saures Medium erfordert.

Das gleiche gilt für eine von E. v. Czyhlarz und O. v. Fürth[3]) vorgeschlagene Bestimmung der Peroxydase durch Oxydation von Leukomalachitgrün in essigsaurer Lösung. Bei der Reinigung der Peroxydasepräparate aus Meerrettich gelangt man schon sehr früh zu Lösungen oder Präparaten, die gar keine Wirkung auf Leukomalachitgrün in essigsaurer Lösung auszuüben vermögen, auch nicht bei geringerer Essigsäurekonzentration als v. Czyhlarz und v. Fürth anwandten. J. Wolff und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1342 (1904).

[2]) A. Bach und R. Chodat, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2434 (1904); A. Bach, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3785 (1904).

[3]) Hofmeisters Beiträge **10**, 358 (1907).

Digitized by Google

E. de Stoecklin[1]) haben das Versagen der Malachitgrünprobe schon vor uns bemerkt und es der Abtrennung elektrolytisch dissoziierender Eisenverbindungen unter den Begleitstoffen bei der Reinigung der Peroxydase zugeschrieben. Wolff und de Stoecklin unterschieden „des actions peroxydantes" von den „actions peroxydasiques"; im ersteren Fall, bei der allgemeinen Aktivierung des Hydroperoxyds durch gewisse Metallionen, handelt es sich um rapide, kurzdauernde Wirkungen, die zur Bildung vielfacher, schlecht definierter, nicht spezifischer Oxydationsprodukte führen. Als eine solche action peroxydante betrachten sie die Oxydation des Leukomalachitgrüns. Wir finden die Erklärung der Malachitgrünbildung, die mit dem Meerrettichsaft, nicht mit reinerer Peroxydase stattfindet, in der Anwesenheit amphoterer Stoffe, welche die Peroxydase vor dem Angriff der Essigsäure schützen und doch mit dieser ein für die Malachitgrünbildung geeignetes, genügend saures Medium zusammensetzen.

Bei den mehrwertigen Phenolen, wie Pyrogallol, ist die Wasserstoffionenkonzentration so niedrig, daß sie in großer Konzentration bei Abwesenheit von Pufferstoffen angewendet werden können, ohne die Peroxydase anzugreifen.

H. Euler und I. Bolin[2]) gründeten auf die Oxydation der Guajaconsäure eine colorimetrische Bestimmung der Peroxydase. Sie fanden: „Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt .... langsamer zu als die Konzentration, etwa proportional mit der Quadratwurzel derselben". Auch in diesen Versuchen war die Konzentration des Hydroperoxyds zu hoch, das Ergebnis durch die Zerstörung des Enzyms beeinflußt.

Vermeidung der schädigenden Wirkung des Hydroperoxyds.

Da die Peroxydase unter den von Bach und Chodat für die quantitative Bestimmung aufgestellten Bedingungen

[1]) Ann. de l'Inst. Pasteur **25**, 313 (1911).
[2]) Zeitschr. physiol. Chem. **61**, 72 (1909).

Digitized by Google

vom Hydroperoxyd zerstört wird, ist die nach ihrer Methode zu ermittelnde gesamte Ausbeute an Oxydationsprodukt, die unter der Wirkung einer gegebenen Menge Peroxydase erzielt werden kann, willkürlich und innerhalb weiter Grenzen von der Ausführung des Versuchs abhängig. Eine solche Angabe wird bedeutungslos, die Ausbeute läßt sich unbegrenzt weiter steigern, sobald man es darauf abstellt, der Empfindlichkeit des Enzyms Rechnung zu tragen und dasselbe während seiner Anwendung zu schonen. Während das reinste Präparat von A. Bach pro mg 98 mg Purpurogallin geliefert hat, gab unter besser gewählten Bedingungen ein Rohprodukt aus einem unserer ersten Darstellungsversuche, das etwa doppelt so wirksam wie das Bachsche Präparat war, beispielsweise (aber nicht als maximalen Wert) pro mg 1150 mg Purpurogallin.

Einige *vergleichende Versuche* zeigen, daß *mit zunehmender Verdünnung des Hydroperoxyds* die Leistung des Enzyms wächst, da es selbst immer weniger der Oxydation unterliegt. 5 mg des soeben erwähnten Präparates wurden in 100 ccm Wasser gelöst.

Im *ersten Versuche*, nach den Bedingungen von Bach und Chodat, war 1 mg Peroxydase auf 200 ccm verdünnt und mit 1 g Pyrogallol versetzt; 6 ccm $2^1/_2$ prozentiges Hydroperoxyd wurden auf einmal unter sofortigem Umschütteln zugefügt.

Zweiter Versuch. Unter Anwendung von $^1/_4$ mg Enzym in 200 ccm fügte man 10 ccm $2^1/_2$ prozentiges Hydroperoxyd in derselben Weise hinzu.

Dritter Versuch. Ebenso wie 2., aber mit 1 ccm Hydroperoxyd.

Vierter Versuch. Zu $^1/_4$ mg Enzym in 200 ccm wurden 5 ccm $2^1/_2$ prozentiges Hydroperoxyd in einer halben Stunde langsam zugetropft.

Die Purpurogallinbildung, auf 1 mg Enzym berechnet, betrug:
I. 198, II. 43, III. 267, IV. 408 mg.

Während man in diesen Versuchen ebenso wie früher

Digitized by Google

angab, wieviel die Peroxydase bis zu ihrer Zerstörung durch verhältnismäßig konzentriertes Oxydationsmittel zu leisten imstande ist, sind nun die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen das Enzym innerhalb eines zur Messung geeigneten Zeitraumes an Wirksamkeit praktisch nichts einbüßt. Es gelingt in der Tat, durch Arbeiten mit sehr verdünntem Hydroperoxyd auch bei gewöhnlicher Temperatur die Peroxydase viel länger unverändert zu halten, als für den Versuch erforderlich ist; dies ergibt sich aus folgenden Werten einer unter den später angeführten Verhältnissen vorgenommenen Bestimmung.

Reaktionsdauer in Minuten:	5	10	20	30	45	60
Purpurogallinbildung in mg:	19,6	39,2	60,6	79,6	109,6	123,1

Das Hydroperoxyd war nach dieser Zeit aufgebraucht. Auf erneuten Zusatz ging die Purpurogallinbildung weiter.

Daß das Hydroperoxyd in der nun für die quantitative Messung einzuführenden Konzentration und Zeit das Enzym nicht in störendem Maße zu schädigen vermag, bestätigen einige Versuche, in denen wir Lösungen unserer reinsten Peroxydasepräparate mit Hydroperoxyd in der Versuchskonzentration vor der Zugabe des Pyrogallols längere Zeit behandelten.

1. Beispiel. 0,04 mg eines lange Zeit getrockneten, dann 18 Stunden in Lösung gehaltenen Präparates bildeten unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen nach dem Versetzen mit Pyrogallol-Hydroperoxydgemisch in 5 Minuten 16,5 mg Purpurogallin. Einige Stunden später (während deren die Wirksamkeit des gelösten Präparates um etwa 5 Proz. gestiegen war, vgl. unten) versetzten wir eine gleiche Probe mit dem Hydroperoxyd allein und erst nach 20 Minuten mit dem Pyrogallol. Die Purpurogallinmenge in der Versuchszeit von 5 Minuten betrug nun 17,1 mg.

2. Beispiel. Nach weiterem eintägigem Stehen vermochten 0,04 mg desselben Präparates unter gleichen Bedingungen 21,3 mg Purpurogallin zu bilden. Im Parallelversuch erfolgte eine 130 Minuten dauernde Vor-

Digitized by Google

behandlung mit dem Hydroperoxyd. Obwohl sich bei dieser langen Dauer etwas vom Hydroperoxyd durch die Berührung mit der Glaswand des Gefäßes zersetzt haben mag, erreichte die auf Zusatz von Pyrogallol in 5 Minuten gebildete Menge des Purpurogallins noch immer $^2/_3$ des Wertes ohne Vorbehandlung, nämlich 14,0 mg.

Bestimmungsmethode.

Auf der Grundlage einer so großen Verdünnung des Hydroperoxyds, daß das Enzym während der Reaktionszeit nicht geschädigt wird, können entweder halbe Umsetzungszeiten der Peroxydase, d. h. Zeiten halben Verbrauchs des Hydroperoxyds angegeben werden, wenn dessen Reaktion für die Berechnung aus der Purpurogallinmenge genügend bekannt ist, oder man kann, indem der Peroxydase sowohl Pyrogallol wie Hydroperoxyd in starkem Überschusse dargeboten werden, die Mengen des in gleichen Zeiten zu Purpurogallin oxydierten Pyrogallols miteinander vergleichen. Da bei genügendem Überschuß an Pyrogallol + Hydroperoxyd der Umsatz in der Zeiteinheit der Enzymmenge proportional ist, so können auf diese Weise die Konzentrationen der Peroxydasepräparate bestimmt werden. Die Enzympräparate dürfen dann höchstens so konzentriert angewandt werden, daß die Konzentrationsänderung des überschüssigen Substrates die in der Versuchszeit umgesetzte Menge praktisch nicht beeinflußt. Wegen der erforderlichen Verdünnung des Hydroperoxyds ist man genötigt, ein großes Flüssigkeitsvolumen für die Messung anzuwenden, um dem Enzym einen genügenden Überschuß von Hydroperoxyd darbieten zu können. Pyrogallol wird in sehr großem Überschuß genommen, damit die Reaktionsgeschwindigkeit auf unschädliche Weise erhöht (was nicht durch Vermehrung des Hydroperoxyds ausführbar ist) und damit die Weiteroxydation von gebildetem Purpurogallin vermieden werde.

Die Bedingungen der Bestimmung sind also: An-

Digitized by Google

wendung von sehr verdünntem, überschüssigem Hydroperoxyd und von sehr großem Überschuß des Pyrogallols.

Ausführung der Analyse. Die Reaktion wird in einem Intervall von gewöhnlich fünf Minuten bestimmt und dann durch Ansäuern mit Schwefelsäure stillgelegt; das Purpurogallin wird ausgeäthert und colorimetrisch ermittelt.

2,0 Liter destilliertes Wasser von 20,0°, worin 5 g reinstes Pyrogallol gelöst sind, werden im Rundkolben, der sich im Bade von der gleichen konstanten Temperatur befindet, kräftig gerührt. Man trägt etwa 10 ccm 5 prozentiges Hydroperoxyd, das aus Merckschem Perhydrol durch Verdünnen erhalten, in einer paraffinierten Flasche aufbewahrt und von Zeit zu Zeit titriert wird, mit einem Gehalt von genau 50,0 mg H_2O_2 in die Pyrogallollösung ein und dann im Augenblick des Versuchsbeginns die Peroxydase, z. B. 0,25 mg von wenig wirksamem Rohprodukt bis herunter zu 0,02 mg von einem der besten gereinigten Präparate in Form von 1—5 ccm Lösung aus 5 mg Enzym in 100—500 ccm Wasser. Die Gelbfärbung tritt sofort ein und vertieft sich, ein Niederschlag entsteht in der Versuchszeit nicht. Nach genau 5 Minuten wird die Reaktion durch Eintragen von 50 ccm reiner (eisenfreier) verdünnter Schwefelsäure unterbrochen. Ohne längeres Stehen der Flüssigkeit wird das Purpurogallin in 3 oder 4 Malen erschöpfend ausgeäthert, wobei die wäßrige Schicht infolge spurenweiser Bildung eines Nebenproduktes gewöhnlich schwach rötlich bleibt. Die ätherische Lösung, 250 oder 500 ccm, bestimmen wir im Colorimeter mit einer Vergleichslösung, die 100 mg aus Alkohol und aus Äther umkrystallisiertes Purpurogallin in 1 Liter Äther enthält.

Die Methode liefert auf wenige Zehntelmilligramm von Purpurogallin genaue Resultate. So wurden in vier einander unmittelbar folgenden Bestimmungen mit Proben einer längere Zeit gestandenen Enzymlösung 16,1, 16,0, 16,2 und 16,0 mg Purpurogallin erhalten. In anderen Paaren von Parallelbestimmungen fanden wir 14,5 und

Digitized by Google

14,0, ferner 19,0 und 19,6 mg Purpurogallin; die erheblicheren Abweichungen in diesen Fällen waren wohl durch das Altern der angewandten Enzymlösung bedingt. Wir wurden erst im Verlaufe der Arbeit auf die Schwankungen aufmerksam, welche die Wirkung der Peroxydase beim Stehen der Lösungen zeigt.

Die Purpurogallinausbeute ist unter den angegebenen Bedingungen der Enzymmenge proportional. Dies wird durch folgendes Beispiel bestätigt, obwohl hier in der zweiten Bestimmung das Enzym im Verhältnis zum Hydroperoxyd schon zu konzentriert angewandt war. Ein Peroxydaserohprodukt lieferte in 5 Minuten bei Anwendung von $^1/_8$ mg Enzym 9,6, bei Anwendung von $^1/_2$ mg 36,7 mg Purpurogallin.

Wenn die Purpurogallinausbeute die Grenzen von 15—20 mg erheblich überschreitet, so benutzt man zweckmäßig die erste Bestimmung nur als Vorversuch und ändert die Konzentration der Enzymlösung in geeigneter Weise ab, damit die Purpurogallinausbeute der Enzymmenge proportional bleibt.

Zum Vergleich der Wirksamkeit verschiedener Präparate oder der Konzentration der in ihnen wirklich enthaltenen Enzymmengen beziehen wir die in 5 Minuten unter den angegebenen Versuchsbedingungen gebildete Purpurogallinmenge auf 1 mg des angewandten, im Vakuum getrockneten Präparates und nennen sie „*Purpurogallinzahl*“. Diese Zahl bedeutet also die von 1 mg Enzympräparat im Medium von 5 g Pyrogallol + 50 mg H_2O_2 gelöst in 2 Liter Wasser von 20°, in 5 Minuten gebildete Menge Purpurogallin in mg, wenn die Enzymmenge so klein gewählt ist, daß die Konzentrationsänderung des Substrates die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge praktisch nicht herabmindert.

Die Fehler der colorimetrischen Analyse betrugen für ein geübtes Auge $\pm$ $^1/_2$ mg Purpurogallin, die Bestimmungen schwankten bei Rohprodukten um wenige

Digitized by Google

Einheiten der Zahl, bei den wirksamsten Präparaten griffen die Abweichungen auf die Zehnerstelle hinüber.

Um die neuen Präparate mit den in der Literatur beschriebenen, namentlich mit denen von Bach und Chodat, vergleichen zu können, wurden einige der weniger wirksamen auch unter den von diesen Forschern angegebenen Verhältnissen geprüft. Wir fanden für 1 mg eines solchen die Purpurogallinausbeute 198 mg gemäß Bach und Chodat, andererseits nach unserer Methode eine Purpurogallinzahl von etwas über 70. Dem besten Präparate von Bach[1]) ist daher nach der angegebenen Purpurogallinausbeute von 98 mg ungefähr die Purpurogallinzahl 36 zuzuschreiben.

Purpurogallinausbeute bei der Oxydation des Pyrogallols.

Die bei der Oxydation von Pyrogallol zum Purpurogallin erreichbare Ausbeute ist viel erörtert worden. In den Versuchen von Bach und Chodat bewegten sich die Ausbeuten zwischen 16,1 und 16,8 Proz. des Pyrogallols. Da von einer gewissen Grenze ein weiterer Zusatz von Pyrogallol und Hydroperoxyd kein Ansteigen der Purpurogallinmenge herbeiführte, folgerte Bach[2]): „Diese Grenze entspricht also der vollen Ausnutzung des Substrates und zeigt die maximale Ausbeute an Purpurogallin.“ M. Nierenstein und C. W. Spiers[3]) verglichen die verschiedenen Darstellungsweisen des Purpurogallins und fanden 10—16 Proz. Ausbeute. Nur E. de Stoecklin[4]) hatte (aus 1 g Pyrogallol mit 0,1 g Peroxydase und 20 ccm 1prozentigem H_2O_2) die Ausbeute von 50 Proz. erreicht. Allein A. Bach prüfte mit seinem wirksamsten Präparat die Angabe nach und konnte nur die Hälfte der angegebenen Menge erzielen.

Um die Ausbeute an Purpurogallin zu steigern, be-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2122 (1914).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2125 (1914).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3151 (1913).
[4]) Dissertation Genf 1907.

Digitized by Google

handeln wir Pyrogallol in konzentrierter Lösung bei Gegenwart von viel Peroxydase so mit dem Hydroperoxyd, daß es sehr langsam hinzutritt, also in niedriger Konzentration wirkt. Die Ausbeute wird dadurch auf $^2/_3$ bis $^4/_5$ vom Pyrogallol erhöht. 0,5 g Pyrogallol in 200 ccm Wasser versetzten wir mit 5 mg Peroxydase (von einem geringwertigen Rohprodukt) und ließen 10 ccm 2,6 prozentiges Hydroperoxyd tropfenweise während einer Stunde durch den Frankensteinschen Rührer einfließen. Die Farbe des ausgeätherten Oxydationsproduktes war nicht ganz rein, auch trat etwas wasserlöslicher braunroter Farbstoff als Nebenprodukt auf. Die colorimetrische Bestimmung ergab 0,42 g Purpurogallin; 0,3 g schieden sich aus der eingeengten ätherischen Lösung in Krystallen ab.

Bestimmung der Peroxydase in Pflanzenteilen.

Das Verhalten der Meerrettichschnitzel bei der Dialyse in fließendem Wasser hat gezeigt, daß die Peroxydase aus der unversehrten Zelle nicht oder sehr schwer extrahiert wird. Da aber das Enzym nach Zerstörung der Zellstruktur wenigstens zum großen Teil ausgepreßt werden kann, so war zu erwarten, daß durch Zerreiben der Wurzel und Stehenlassen mit viel Wasser aus gleichen Materialproben Enzymlösungen von übereinstimmender Wirkung entstehen. Indessen ist der Wert der so entstehenden Enzymlösungen sehr abhängig von der Feinheit der beim Zerreiben des Rettichs erhaltenen Partikel, da die Peroxydase sich zwischen Lösungsmittel und adsorbierender pflanzlicher Substanz verteilt. Durch wiederholtes Ausziehen mit neuen Mengen Wasser gelänge es, das Enzym genügend vollständig in Lösung überzuführen, aber die Filtrationen der schleimigen Suspensionen wären zu umständlich. Besser, man zerkleinert den Pflanzenteil, die Wurzel, so fein, daß das Enzym, auch das adsorbierte, wie gelöst wirkt; dann entnimmt man mit der Pipette solche Proben der Suspension, daß ihre enzy-

Digitized by Google

matische Wirkung in die als zulässig ermittelten Grenzen der Purpurogallinbildung führt.

5,0 g frische Meerrettichschnitzel, und zwar bei der Kontrolle der Peroxydasegewinnung eine Durchschnittsprobe aus den gut vermischten Schnitzeln aller verarbeiteten Wurzeln, werden im rauhen Porzellanmörser zerstoßen und $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden verrieben, bis man mit unbewaffnetem Auge keine Fasern mehr erkennt. Dann wird der feine Brei mit 200 oder 400 ccm Wasser vollständig in einen Erlenmeyerkolben gespült, worin die milchige Flüssigkeit einige Stunden oder über Nacht bis zur Bestimmung stehen bleibt. Von der aufgerührten Suspension werden mit der Pipette gewöhnlich 5,0 ccm entnommen und in das Reaktionsgemisch (5,0 g Pyrogallol + 50 mg H_2O_2 in 2 Liter Wasser von 20,0°) unter Berücksichtigung der Auslaufzeit der Pipette eingetragen, also, wenn sie beispielsweise 10 Sekunden beträgt, 5 Sekunden vor der Zeitmessung, so daß der letzte Tropfen 5 Sekunden nach Versuchsbeginn ausläuft. Die Reaktion wird nach 5 Minuten unterbrochen und das Purpurogallin bestimmt, wie oben beschrieben.

Es ist bemerkenswert, daß die Oxydation bei der Bestimmung des Enzyms im Pflanzenteile infolge der regulatorischen Wirkung der amphoteren Masse besonders einheitlich verläuft; es tritt kein Nebenprodukt des Purpurogallins auf, beim Ausäthern desselben wird die wäßrige Mutterlauge farblos. Die Erscheinung ist dieselbe wie beim Zusatz von Pufferstoffen, z. B. Dinatriumcitrat.

Die folgenden Beispiele lassen den Einfluß erkennen, den der *Feinheitsgrad der zerkleinerten Pflanzenmasse* bei der Bestimmung der peroxydatischen Wirkung ausübt.

Erstes Beispiel. Zwei 5 g-Proben von denselben Schnitzeln wurden schon ziemlich gut, aber ungleich fein zerrieben. Die Suspensionen in 200 ccm Wasser blieben 4 Stunden stehen; je 5 ccm wurden angewandt.

Die feiner gemahlene Probe lieferte 32,5 mg Purpurogallin.
Die gröber gemahlene Probe lieferte 26,0 mg „

Digitized by Google

Zweites Beispiel. Eine noch nicht genügend fein zerriebene 5 g-Probe der Meerrettichschnitzel war mit 200 ccm Wasser angesetzt.

Nach 6 Stunden lieferten 5 ccm der Suspension	26,0 mg Purpurogallin.
Nach 24 Stunden lieferten 5 ccm der Suspension	27,0 „ „

Drittes Beispiel. Zwei Proben der Schnitzel (5,3 g der durch Einlegen in Wasser etwas gequollenen Wurzeln) wurden so fein wie möglich verrieben und mit 200 ccm Wasser verdünnt; nach dem Stehen im Eisschrank über Nacht verdünnten wir beide Proben mit weiteren 200 ccm und verwendeten je 5 ccm teils sofort, teils nach längerem Stehen bei 20°.

Die erste Probe lieferte bei der sofort ausgeführten Bestimmung	$15^1/_4$ mg Purpurogallin.
Die erste Probe lieferte nach 4 stündigem Stehen	$15^1/_4$ „ „
Die zweite Probe lieferte bei der sofort ausgeführten Bestimmung	$15^1/_4$ „ „
Die zweite Probe lieferte nach 20 stündigem Stehen	$15^2/_5$ „ „

Einfluß der Reaktion des Mediums.

Während die Peroxydase durch starke Säuren irreversibel zerstört wird, erleidet sie durch sehr schwache Säuren, ohne zersetzt zu werden, eine hemmende Wirkung. Es scheint, als ob die reaktionsfähige Stelle in dem Enzym, vielleicht eine zur Anlagerung von Hydroperoxyd befähigte Stelle des Moleküls, auch Säure addiere.

Die Oxydation des Pyrogallols wurde vergleichsweise unter den gewöhnlichen Bedingungen und in kohlensäuregesättigter Lösung bestimmt. Je 5 ccm der 0,005-prozentigen Lösung eines Peroxydase-Rohproduktes von der Purpurogallinzahl 100 wurden in das Pyrogallol-Hydroperoxydgemisch in zwei Parallelversuchen eingetragen; in dem einen war die Flüssigkeit zuvor mit

Digitized by Google

Kohlendioxyd gesättigt und das Einleiten desselben dauerte bis zum Versuchsende fort. In Proben von 200 ccm unterbrachen wir nach 15 Minuten die Reaktion durch Zusatz von Schwefelsäure, im Reste der Reaktionsgemische nach 30 Minuten. Die Purpurogallinausbeuten sind auf die ganzen angewandten Mengen umgerechnet.

Versuch	Purpurogallin (mg) in 15 Minuten	in 30 Minuten
Neutrale Lösung	58,0	89,4
Kohlensaure Lösung . . .	26,0	43,3

Die Ausbeute an Purpurogallin ist bei Gegenwart von Kohlensäure weniger als halb so groß wie in neutraler Lösung und dieses Verhältnis ist bei längerer Versuchsdauer ungefähr dasselbe wie bei kürzerer. Daraus ergibt sich, daß das Enzym durch Kohlensäure nicht zerstört wird. Die Reaktion verläuft im kohlensauren Medium weniger einheitlich. Neben Purpurogallin entstehen braunrote Produkte, die in Wasser leicht, in Äther sehr schwer löslich sind; beim Ausäthern des Purpurogallins hinterbleibt daher die wäßrige Mutterlauge braunrot. Auch beim Einleiten von nur 5prozentigem Kohlendioxyd, wobei die Purpurogallinausbeute nur um 10 Proz. herabgemindert wurde, war die Bildung dieses Nebenproduktes noch beträchtlich. Sie unterblieb, als zu dem mit 5prozentigem Kohlendioxyd gesättigten Reaktionsgemisch vor dem Eintragen des Enzyms Magnesiumcarbonat zugesetzt und dadurch die Wasserstoffionenkonzentration erniedrigt wurde. Die Ausbeute an Purpurogallin war in diesem Falle um 20 Proz. geringer als im Vergleichsversuch mit reinem Pyrogallol-Hydroperoxyd.

Ähnlich wirken regulatorisch und zugleich die Reaktionsgeschwindigkeit vermindernd Salze von der Art des Dinatriumphosphats, die Wolff und Stoecklin bei ihrer Prüfung der peroxydatischen Wirkung von Hämoglobin anwenden.

Digitized by Google

Mit 0,04 mg einer gereinigten Peroxydase beobachteten wir unter den Verhältnissen der quantitativen Bestimmung die Bildung von $17^1/_2$ mg Purpurogallin (entsprechend der Purpurogallinzahl 440). In $^n/_{20}$-Dikaliumcitratlösung entstanden unter denselben Bedingungen $15^1/_2$ mg; dabei trat keine Spur von Nebenprodukt auf.

Einfluß des Alterns auf die Enzymlösung.

Die Rohprodukte und die umgeschiedenen Präparate, also nur die weniger reinen Peroxydasepräparate, pflegen beim Stehen der Lösung während 24 Stunden in der Wirksamkeit zuzunehmen. Diese Produkte enthalten kolloide Begleitstoffe des Enzyms, die aufquellen und sich sehr träge lösen. Es ist wahrscheinlich, daß infolgedessen die Lösung des Enzyms erst allmählich vollständig wird.

Das beste Rohprodukt gab kurze Zeit nach dem Auflösen die Purpurogallinzahl 250, nach 6 Stunden 262, ein anderes Präparat anfangs die Zahl 108, später 140. Ein mit vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure umgefälltes Präparat (aus jenem besten Rohprodukt) gab nach 5 stündigem Stehen der Lösung die Zahl 340, am nächsten Tage 363. Mit einem anderen zweimal umgefällten Präparat fanden wir 5 Stunden nach der Auflösung die Purpurogallinzahl 178, nach 2 Tagen 197.

Das Verhalten ist nach der Reinigung mit Quecksilberchlorid ein anderes.

Ein so gereinigtes, im Hochvakuum lange getrocknetes Präparat zeigte sofort nach dem Auflösen das Maximum seiner Wirksamkeit. Sie sank anfangs rasch, dann langsam bis zum folgenden Tage auf weniger als $^2/_3$ des Anfangswertes und stieg in einem weiteren Tage zu einem dazwischen liegenden Werte wieder an.

Eine Probe der gereinigten Peroxydase hatte, zwei Stunden im Hochvakuum getrocknet, beim Auflösen von 5 mg in 250 ccm Wasser und 4 tägigem Stehen die auf vollkommen getrocknete Substanz umgerechnete Purpuro-

Digitized by Google

gallinzahl 560 gegeben. Mit dem 3 Wochen über Phosphorpentoxyd im Vakuum aufbewahrten Präparat ergaben drei einander folgende, sich kontrollierende und ergänzende Auflösungen von je 5,0 mg Enzym in 250 ccm in Bestimmungen mit je 0,04 mg Enzym folgenden Gang der Wirksamkeit:

Zeit nach dem Auflösen (Stunden)	0	½	2	18	42	66
Purpurogallinzahl	670[1])	550	525	412[1])	530	510

Die Erscheinung ist zu kompliziert, um ohne ausgedehntere Versuche erklärt zu werden. Sie lehrt zunächst, daß es bei hochwertigen Präparaten nicht genügt, mit einer kürzer oder länger getrockneten Probe und einer beliebig viele Minuten oder Stunden alten Lösung die Analyse auszuführen, um ein Maß für die Konzentration der Peroxydase zu finden. Bei einem hochwertigen Präparat empfiehlt es sich, sofort nach raschem Auflösen der gepulverten Substanz im Meßkolben (250 ccm) die Probe (2,00 ccm) für die Bestimmung zu entnehmen und in das vorher vorbereitete Pyrogallol-hydroperoxydgemisch einzutragen.

III. Beschreibung der Peroxydase.

Eigenschaften der Peroxydase und des fällbaren Glucosids.

Schon durch die fraktionierte Fällung aus wäßriger Lösung mit Alkohol nach A. Bach und R. Chodat[2]) wird die Peroxydase von Katalase und Oxygenase befreit. Enzymatisch einheitlich ist daher auch das hier beschriebene, einer viel weiter gehenden Reinigung unterzogene Enzym. Indessen bewirkt ein Gehalt an Erdalkaliverbindungen, daß die Peroxydasepräparate eine geringe oxydaseähnliche Wirkung zeigen, daß nämlich Pyrogallollösung sich mit der Peroxydase ohne Hydroperoxyd bei Zutritt von Luftsauerstoff langsam bräunt.

---

[1]) Durch Doppelbestimmung kontrollierter Wert.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1342 (1904).

Digitized by Google

Pyrogallol ist nämlich nicht nur, wie bekannt, in verdünntester alkalischer Lösung, sondern auch bei Gegenwart von Erdalkalien gegen Sauerstoff empfindlich und wird insbesondere bei Gegenwart der Erdalkalicarbonate und -bicarbonate durch Luftsauerstoff zu reinem Purpurogallin oxydiert.[1])

Die Rohprodukte, gleichviel ob von höherer oder mäßiger Wirksamkeit, verhalten sich ähnlich beim Fällen mit Alkohol und beim Wiederauflösen; sie bilden flockige Niederschläge, die sich zusammenballen und bald teigartig, bald pulverig absetzen. Bei den wirksameren Präparaten ist nur im allgemeinen die Farbe tiefer bräunlich. Die getrockneten Rohprodukte sind nicht sehr hygroskopisch, sie benetzen sich schwierig und lösen sich in Wasser unter Quellen träge auf. Die mit Quecksilberchlorid gereinigte Peroxydase löst sich glatt und sehr leicht, während das davon abgetrennte basische Glucosid sich gegen Wasser wie jene Rohprodukte verhält, also besonders die Eigenschaft des Quellens und die Neigung zur kolloiden Form zeigt. Es trägt, indem es die Peroxydase ausgezeichnet adsorbiert, die Schuld an der Kolloidnatur der Rohprodukte, in deren Eigenschaften sich stets die Merkmale beider Komponenten vermischen. Das Enzym wird aus Wasser durch Alkohol leicht gefällt und gibt beim Trocknen sprödes, stets bräunliches Pulver, das andere Glucosid bleibt kolloid gelöst, selbst auf Zusatz von Äther, und wird erst durch Einwirkung von Elektrolyten ausgeflockt; nach dem Trocknen ist es rein weiß und gummiähnlich.

Die Peroxydase wird, wenn sie sich in Lösung befindet (nicht, wie es bei Rohprodukten vorkommt, nur suspendiert ist), durch Mineralsäure schon in der Kälte sofort irreversibel zerstört. Beim Neutralisieren und auch auf Zusatz von Eisenverbindungen kehrt die Wirk-

---

[1]) Vgl. Willstätter u. Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, VII. Abhandlung, Abschnitt VI.

Digitized by Google

samkeit nicht zurück. Die inaktivierte Verbindung ist farblos; *durch Quecksilberchlorid läßt sie sich* selbst aus konzentrierter Lösung und auf Zusatz eines Elektrolyten *nicht ausfällen.* Um nach der Einwirkung von Säure die Substanz zu isolieren, beseitigt man die Säure wieder. Die Peroxydase (0,37 g von der Purpurogallinzahl 430) wurde in 5 ccm Wasser gelöst, mit 1 ccm 20 prozentiger Schwefelsäure versetzt und mit dem 8 fachen Volumen Alkohol in schönen, weißen Flocken gefällt. Den von der braunen Mutterlauge abfiltrierten Niederschlag lösten wir unter Verreiben in 10 ccm Wasser und fügten Bariumcarbonat bis zu eben erkennbarer alkalischer Reaktion hinzu. Nach dem Abtrennen des Bariumsulfats mit der Zentrifuge wurde die Verbindung durch Alkohol unter Zusatz von Calciumchlorid gefällt (0,31 g, 6,6 Proz. Glührückstand gebend).

Die folgenden Angaben über die Peroxydase beziehen sich auf das nach der Quecksilberchloridmethode gereinigte Präparat (abgekürzt mit P bezeichnet), neben dem das abgetrennte Glucosid (abgekürzt: G) vergleichsweise beschrieben werden soll; es wird dabei davon abgesehen, daß G infolge einer geringen Beimischung von P dessen Reaktionen spurenweise gibt.

Für das Enzym in unversehrtem Zustand ist noch kein Fällungsmittel gefunden. Es wird zwar von Pikrinsäure und substituierten Pikrinsäuren mit nicht zu verdünnter Lösung des Reagens in Flocken von teigartiger Konsistenz gefällt, aber dies geschieht unter gleichzeitiger Zerstörung durch Säurewirkung. Dasselbe erfolgt mit Phosphorwolframsäure bei Gegenwart von Salzsäure. G zeigt das nämliche Verhalten gegen diese Fällungsmittel. Von Kupfer- und Silbersalzen wird auch G nicht gefällt, nur von den erwähnten Quecksilbersalzen; die Quecksilberverbindung ist in konzentrierter Chlornatriumlösung unlöslich. Weder P noch G lösen gefälltes Kupferhydroxyd auf.

Beide wirken auf ammoniakalische Silberlösung und auf Fehlingsche Lösung beim Erhitzen nicht reduzie-

Digitized by Google

rend, erst beim Erwärmen mit Säuren wird reduzierender Zucker freigelegt.

Bei trockenem Erhitzen und beim Erwärmen mit Alkalien unterscheiden sich P und G charakteristisch. Die Peroxydase schmilzt beim Erhitzen nicht, sie sintert und verkohlt und gibt den Geruch von geröstetem Kaffee; die Dämpfe reagieren nicht (oder fast nicht) alkalisch und geben keine Pyrrolreaktion (nur spurenweise Rötung des Fichtenspanes, wie man sie mit allen möglichen Stickstoffverbindungen erzielen kann). Hingegen zeigt G deutliche Pyrrolreaktion, zugleich etwas alkalische Reaktion der Dämpfe, während die Zersetzung im übrigen ähnlich erfolgt, auch Kaffeegeruch auftritt. Beim Erhitzen mit Kalilauge gibt G kein basisch reagierendes Destillat; P schmilzt beim Erwärmen mit Lauge zu Teigkugeln und zersetzt sich unter Entwicklung alkalisch reagierender Dämpfe. Die Peroxydase von A. Bach und J. Tscherniack[1]) lieferte bei trockenem Erhitzen Pyrrol sowie eine stark alkalisch reagierende Base.

Mit dem Unterschiede in der Pyrrolprobe zwischen P und G stimmt überein der Ausfall der Millonschen Probe, der Xanthoproteinprobe und der Reaktion mit Diazobenzolsulfosäure sowie Dimethylaminobenzaldehyd; die Reaktionen sind positiv bei G, negativ bei P. — Millons Reagens gibt nämlich mit P gar keine Reaktion, mit G starke ziegelrote bis carminrote Färbung, die bei längerem Kochen abnimmt. Diazobenzolsulfosäure in sodaalkalischer Lösung kuppelt nur mit G und zwar mit intensiver Orangefarbe. Mit konzentrierter Salpetersäure gibt G beim Erwärmen hellgelbe Lösung, die mit Natronlauge tiefgelb wird.

Beiden Substanzen sind die Glucosid- und Pentosereaktionen gemein, die letzteren fallen aber bei G intensiver aus als bei P. Mit Naphthol und Schwefelsäure nach Molisch zeigen P und G intensive Violettfärbung:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2345 (1908).

Digitized by Google

beim Erwärmen mit Phloroglucin-Salzsäure sowie mit Orcin und Salzsäure entstehen die charakteristischen Färbungen und dunklen Niederschläge.

Die Unterschiede zwischen der Peroxydase und dem durch Quecksilberchlorid abgeschiedenen Glucosid sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Reaktion	Peroxydase	mit $HgCl_2$ abgetrenntes Glucosid
mit $HgCl_2$	wird nicht gefällt	wird gefällt
beim Erhitzen	keine Pyrrolreaktion	Pyrrolreaktion
beim Erhitzen mit Kalilauge	gibt flüchtige Base	keine alkalisch reagierenden Dämpfe
mit Millons Reagens	keine Reaktion	Rotfärbung
mit Diazobenzolsulfosäure	keine Reaktion	intensive Orangefarbe
Xanthoproteinprobe	negativ	positiv

Vorläufige Angaben über die Zusammensetzung der Peroxydase.

Obwohl wir die Peroxydase nicht für rein halten und auch das mit Quecksilberchlorid abgetrennte Glucosid nicht als einheitlich ansehen, werden einige später zu verbessernde analytische Angaben mitgeteilt, mit dem Vorbehalt, daß sie nur für die Substanzen in dem beschriebenen unfertigen Zustande gelten sollen, in dem sie jetzt vorliegen. Es wird immerhin möglich sein, aus den Analysenzahlen einige Schlußfolgerungen auf die wirkliche Zusammensetzung zu ziehen und Anwendungen für die künftigen Versuche zur Reindarstellung darauf zu gründen.

Der *Stickstoffgehalt* steigt vom Rohprodukt zu dem unter vorsichtiger Anwendung von Säure umgefällten und weiter zu dem nach dem Quecksilberchloridverfahren gereinigten Präparat.

a) Mit dem besten Rohprodukt (Purpurogallinzahl 260).

0,1170 g gaben 6,75 ccm Stickgas bei 22,5° und unter 706 mm Teildruck.

Digitized by Google

b) Mit dem besten umgefällten Präparat (Purpurogallinzahl 360).

0,1846 g gaben 11,03 ccm Stickgas bei 21,5° und unter 712 mm Teildruck.

c) Mit dem besten durch Quecksilberchlorid gereinigten Präparate (Purpurogallinzahl 670).

0,0919 g gaben 6,85 ccm Stickgas bei 20,0° und unter 705 mm Teildruck.

	Gef. a	b	c
N	5,57	6,45	8,05

Für die *Elementaranalyse* diente das zuletzt angeführte Präparat (c) der Stickstoffbestimmung.

0,2277 g gaben 0,3836 CO_2 und 0,1251 H_2O.

	Gef.
C	45,95
H	6,15

Die Asche im Schiffchen betrug 5,45 Proz., eine besondere Bestimmung ergab 5,6 Proz. Glührückstand.

Die für das Präparat c gefundenen Werte ergaben bei Umrechnung auf aschefreie Substanz die Zahlen: 48,68 C, 6,52 H, 8,53 N.

Pentosebestimmung nach Tollens. a) Mit einem durch Quecksilberchlorid gereinigten Präparat, dessen Purpurogallinzahl von 150 nur auf etwas über 300 gestiegen war (mit 5,87 Proz. Glührückstand).

0,2195 g gaben 0,0686 g Phloroglucid, nach der Tabelle von Kröber entsprechend 0,0751 g Pentose, d. i. 34,2 Proz. und, für aschefreie Substanz umgerechnet, 36,3 Proz. Pentose.

b) Mit dem aus Peroxydase von der Purpurogallinzahl 430 durch Säure entstandenen inaktiven Produkt (mit 6,6 Proz. Glührückstand).

0,1926 g gaben (mit einem kleinen Verlust) 0,0489 g Phloroglucid (beim Behandeln mit Alkohol um 8 mg abnehmend), entsprechend 0,0549 g Pentose, d. i. 28,5 Proz.; für aschefreie Substanz umgerechnet 30,5 Proz.

Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung.

Zur Hydrolyse wurde die Substanz 3 Minuten mit 20 prozentiger Salzsäure gekocht, wobei Caramelgeruch und Braunfärbung auftrat, dann neutralisiert und entfärbt. Dabei wurde ein nicht unbeträchtlicher Anteil des Zuckers zerstört, die gefundenen Kupferzahlen sind zu tief.

Digitized by Google

a) Mit dem Präparat der Pentosebestimmung a.
0,2464 g, auf 25 ccm gebracht, $l = 2$, $\alpha = + 0{,}66^0$.

Nach Sonntag und Bertrand gaben 20 ccm dieser Lösung, also der Zucker aus 0,1971 g Substanz, 0,1901 g Cu.

Berechnet man den Zuckergehalt nach dem Reduktionsvermögen der Glucose, so ergeben sich 54,5 Proz. und, auf aschefreie Substanz umgerechnet, 57,9 Proz. Zucker.

b) Mit dem Präparat der Pentosebestimmung b.
0,1952 g, nach Hydrolyse auf 25 ccm gebracht, $l = 2$, $\alpha = + 0{,}36^0$.

Die Drehung ist viel geringer, die Kupferzahl aber ähnlich wie bei a.

20 ccm der durch Hydrolyse erhaltenen Lösung, entsprechend 0,1562 g, gaben 0,1547 g Cu.

Nach dem Reduktionswert der Glucose ergaben sich 54,7 Proz. und, auf aschefreie Substanz umgerechnet, 58,5 Proz. Zucker.

Ergebnis. Aus dem Verhältnis des Reduktionsvermögens zur Furfurolmenge geht hervor, daß das Präparat neben einer Pentose noch einen anderen Zucker enthält, der eine Hexose sein kann.

Da die Substanz nicht die Eigenschaften eines sehr hochmolekularen Stoffes zeigt, so ist es wahrscheinlich, daß ihr Molekül im ganzen zwei Zuckermoleküle, nicht ein Multiplum davon, enthält. Wenn also der Pentosegehalt von über 30 Proz. *einem* Mol Pentose entspricht, so ist das Molekulargewicht der Substanz rund 500 und der Stickstoffgehalt von über 8 Proz. bedeutet 3 At. Stickstoff. Diese Betrachtung gilt für das im Peroxydasepräparat enthaltene Glucosid ohne Mineralbestandteile, also ohne Rücksicht auf die mit dem Glucosid vergesellschaftete Eisenverbindung.

Vorläufiges über die Zusammensetzung des fällbaren Glucosids.

Der Stickstoffgehalt ist etwas zu hoch gefunden, da die Quecksilberchloridfällung noch Peroxydase enthielt. Die Substanz war aus der ersten Fällung der Quecksilberverbindung neben der wirksamsten Peroxydase dargestellt; sie gab 3 Proz. Glührückstand.

Digitized by Google

0,1314 g gaben 9,05 ccm Stickgas bei 21° und unter 704 mm Teildruck.

N Gef. 7,41

Pentosebestimmung. a) Mit dem Präparat der Stickstoffbestimmung.

0,2422 g gaben 0,1045 g Phloroglucid, entsprechend 0,1103 g Pentose, d. i. 45,5 Proz.

b) Mit einem anderen Präparate (aus Rohprodukt von der Purpurogallinzahl 70 gefällt), gleichfalls aus dem ersten Quecksilberniederschlag.

0,3030 g gaben 0,1420 g Phloroglucid (Abnahme beim Behandeln mit Alkohol 3,9 mg), entsprechend 0,1484 g Pentose, d. i. 48,7 Proz.

c) Mit einem Präparat aus derselben Darstellung wie b, aber aus der zweiten Quecksilberchloridfällung.

0,2975 g gaben 0,1292 g Phloroglucid, entsprechend 0,1354 g Pentose, d. i. 45,5 Proz.

d) Mit einem aus zweiten und dritten Quecksilberfällungen ohne Zusatz von $CaCl_2$ durch Eindunsten dargestellten Präparat.

0,1302 g gaben 0,0602 g Phloroglucid, entsprechend 0,0660 g Pentose, d. i. 50,7 Proz.

Zuckerbestimmung. Die Hydrolyse wurde wie bei Peroxydase ausgeführt; auch hier trat Caramelgeruch auf und die Lösung färbte sich dunkel.

a) Mit dem Präparate der Pentosebestimmung a.

Die stark reduzierende Lösung aus der Hydrolyse von 0,2859 g zeigte, offenbar durch Kompensation entgegengesetzter Drehungen, nur $\alpha = -0{,}01°$ (25 ccm, l = 2).

Für die Bestimmung mit Fehlingscher Lösung dienten 20 ccm, also 0,2287 g, sie gaben 0,2155 g Cu.

Bei Berechnung mit den Kupferzahlen der Glucose wird der Zuckergehalt = 54,7 Proz. gefunden.

b) Mit dem Präparat der Pentosebestimmung d.

Die Hydrolyse von 0,1787 g gab eine rechtsdrehende Lösung; $\alpha = +0{,}23°$ (25 ccm, l = 2).

Bei der Bestimmung mit Fehlingscher Lösung gaben 0,1430 g: 0,1436 g Cu, entsprechend einem Zuckergehalt von 54,9 Proz. (berechnet nach dem Reduktionsvermögen von Glucose).

Ergebnis. Die pentosereiche Substanz muß bei der Hydrolyse mit Salzsäure durch Zersetzung von Zucker viel zu niedrige Reduktionswerte liefern. Da dennoch der Zuckergehalt zufolge der abgeschiedenen Kupfermenge

Digitized by Google

den durch Furfurolbestimmung gefundenen Pentosegehalt (Mittel aus Arabinose und Xylose nach der Tabelle von Kröber) übertrifft, so ist anzunehmen, daß das durch Quecksilberchlorid gefällte Glucosid neben der Pentose noch Hexose enthält. Das fällbare Glucosid hat die Eigenschaften einer *hochmolekularen* Verbindung. Der Pentosegehalt von etwa 50 Proz. ist nicht durch die Annahme von nur *einem* Mol Pentose im Molekül des Glucosids zu erklären. Nach dem Verhältnis des Stickstoffs zur Pentose treffen in der Substanz 3 At. Stickstoff auf 2 Mole Pentose.

Über den Eisengehalt der Peroxydase.

Die Frage des Eisengehalts der Peroxydase ist unentschieden. Während J. Wolff[1]), W. Madelung[2]) u. a. vermuten, das Enzym enthalte Eisen, fanden E. de Stoecklin[3]) sowie A. Bach und J. Tscherniack[4]) ihre reinste Peroxydase frei von Eisen. Die bisher untersuchten Peroxydasen waren indessen zu arm an Enzym, als daß der positive oder negative Ausfall des Eisennachweises Geltung haben dürfte.

Die Asche der hier beschriebenen Peroxydasepräparate besteht vorwiegend aus Erdalkalien und enthält stets Eisen, aber wenig.

1. 0,2044 g gaben 0,0120 g Glührückstand.

Die mit H_2S reduzierte Lösung erforderte nach Margueritte 0,60 ccm $^n/_{100}$-$KMnO_4$, entsprechend 0,34 mg Fe.

2. 0,37 g wurden mit H_2SO_4 inaktiviert, die Mutterlauge eingedampft und verascht.

Die mit H_2S reduzierte Lösung verbrauchte 0,23 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$, entsprechend 1,28 mg Fe.

3. 0,0909 g gaben 0,0051 g Asche.

---

[1]) Compt. rend. **146**, 142, 781, 1217 (1908) und **148**, 946 (1909); vgl. auch J. Wolff u. E. de Stoecklin, Ann. de l'Inst. Pasteur **25**, 313 (1911).

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **71**, 204 (1911).

[3]) Contribution à l'étude de la peroxydase, Thèse, Genf 1907.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2345 (1908).

Digitized by Google

Die reduzierte Lösung verbrauchte 0,07—0,08 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$, entsprechend 0,42 mg Fe.

1. Peroxydase von der Purpurogallinzahl 300 enthielt . . . . . 0,17 Proz. Fe.
2. Peroxydase von der Purpurogallinzahl 430 enthielt . . . . . 0,34 „ Fe.
3. Peroxydase von der Purpurogallinzahl 560 bis 670[1]) enthielt . . . . . 0,46 „ Fe.

Das Eisen hat also bei allen Reinigungsprozessen die Peroxydase begleitet, so daß in diesem Beispiel Eisengehalt und enzymatische Wirksamkeit ungefähr parallel steigen. Erst bei der Inaktivierung des Enzyms durch Säure wird das Eisen mit einem Schlage und vor der Hauptmenge der übrigen Aschebestandteile der organischen Verbindung entzogen, wobei die braune Farbe vom Präparat in die Mutterlauge übergeht.

Es kann dennoch erst in der Fortsetzung dieser Arbeit entschieden werden, ob das Eisen ein integrierender Bestandteil der Peroxydase ist. Eisengehalt der Peroxydase könnte dann entweder so gedeutet werden, daß eine Eisenverbindung mit dem stickstoffhaltigen Glucosid assoziiert sei, ähnlich wie Hämochromogen mit dem Globin oder so, daß eine Eisenverbindung als Koenzym oder Aktivator mit der Peroxydase zusammenwirke ohne einfaches stöchiometrisches Verhältnis der Komponenten. Hätte das Eisen stöchiometrischen Anteil am Molekül des Enzyms, so müßte diesem gemäß den Eisenbestimmungen ein Molekulargewicht von der Größenordnung des Hämoglobins zugeschrieben werden. Das peroxydatische Glucosid hat indessen nicht die Eigenschaften eines hochmolekularen Kohlehydrats. Oder aber das Präparat von größter enzymatischer Wirksamkeit wäre noch so unrein, daß es gegen oder selbst über 90 Proz.

[1]) Der höhere Wert wurde mit dem längere Zeit getrockneten Präparat rasch nach dem Auflösen bestimmt, der niedrigere, wie es bei den meisten Bestimmungen geschah, einen Tag nach dem Auflösen des kurz getrockneten Präparats gefunden.

Digitized by Google

an Begleitstoffen und nur einen kleinen Bruchteil an Peroxydase enthielte.

Unabhängig von den offenen Fragen der Reinheit und der Molekulargröße ist eine Betrachtung über den Umsatz im Verhältnis zum Eisen.

Unter der Voraussetzung, organisch gebundenes Eisen sei der Träger der peroxydatischen Wirkung, treffen bei einem Präparate von der Purpurogallinzahl 700 und dem Eisengehalt 0,5 Proz. bei einer Hydroperoxydkonzentration von 1 : 40000 in 5 Minuten auf 1 mg Fe an gebildetem Purpurogallin 140000 mg. Nimmt man an, die Bildung des Purpurogallins ($C_{11}H_8O_5$) erfordere $2^1/_2$ bis 3 Mole Hydroperoxyd, so würden auf 1 At. Fe in einer Sekunde 297—355 Mole Hydroperoxyd umgesetzt werden. Das ist ein außerordentlich hoher Wert für die Umsetzungsgeschwindigkeit, namentlich in Anbetracht der geringen Konzentration des Hydroperoxyds und der komplizierten Oxydationsreaktion. Diese Betrachtung macht den stöchiometrischen Anteil des Eisens sehr unwahrscheinlich.

Die Wirkung der Peroxydase läßt sich übrigens durch Zusatz von Ferrosalz nicht steigern. Wir bestimmten die Purpurogallinausbeute bei Anwendung von 0,04 mg Enzym und Zugabe von 0,5 mg Eisenvitriol und fanden sie nicht höher als bei getrennter Anwendung der Peroxydase und des Ferrosalzes. Wenn man der durch Mineralsäure inaktivierten Peroxydase nach Neutralisation durch Behandeln mit Eisenlösungen ihre enzymatische Wirksamkeit zurückzuerstatten sucht, so gelingt es nicht. Dabei wird eben die Form nicht wieder hergestellt, in der sich das Eisen befand.

Bemerkung über die peroxydatische Wirkung des Oxyhämoglobins.

Das Oxyhämoglobin ist häufig mit Peroxydase verglichen worden. Nach E. v. Czyhlarz und O. v. Fürth[1])

[1]) Hofmeisters Beiträge **10**, 358 (1907); O. v. Fürth, Probleme der physiologischen und pathologischen Chemie, Leipzig 1912/13, Bd. II, S. 527, 530.

Digitized by Google

unterscheidet sich die Sauerstoffübertragung durch den Blutfarbstoff wesentlich von der durch Peroxydase, Hämoglobin soll nur peroxydaseähnlich sein. Hingegen haben J. Wolff und E. de Stoecklin[1]) in einer sehr beachtenswerten Arbeit bewiesen, daß zwischen Oxyhämoglobin und pflanzlicher Peroxydase kein Unterschied in der peroxydatischen Wirkung besteht. Wie diese Forscher, finden auch wir das Oxyhämoglobin in der Art seiner Wirkung auf Hydroperoxyd + oxydable Stoffe mit der Peroxydase übereinstimmend. Allein ein Unterschied zwischen beiden ist noch verkannt worden, da früher die Peroxydase nur in sehr verdünntem Zustande vorlag. *Das Oxyhämoglobin unterscheidet sich in der Größenordnung seiner peroxydatischen Wirksamkeit von dem Enzym*, es wirkt verhältnismäßig schwach. Bei einigen Vergleichsversuchen, die allerdings noch zu verbessern[2]) sein werden, beobachteten wir mit Oxyhämoglobin $^1/_{1000}$ der Ausbeute an Purpurogallin wie mit derselben Menge Meerrettichperoxydase von etwa gleichem Eisengehalt. Auch die einfachen kolloiden Eisenverbindungen, an denen J. Wolff[3]) und E. de Stoecklin[4]) peroxydatische Wirkung aufgefunden haben, nämlich Ferrocyaneisen und Eisentannat, sind vergleichsweise schwach peroxydatisch.

Nach Wolff und de Stoecklin wird die Bestimmung, um die Zerstörung des Oxyhämoglobins hintanzuhalten, unter Anwendung von Puffersubstanzen, wie Dinatriumcitrat, ausgeführt. Während sie als Substrat Jodkalium und viel konzentrierteres Hydroperoxyd anwenden, vergleichen wir Oxyhämoglobin und Peroxydase

[1]) Compt. rend. **151**, 483 (1910) und Ann. de l'Inst. Pasteur **25**, 313 (1911).

[2]) Durch Anwendung von ungetrocknetem Oxyhämoglobin; übrigens besteht nach Wolff und de Stoecklin zwischen Oxyhämoglobin, Hämoglobin und Methämoglobin kein Unterschied in der peroxydatischen Wirkung.

[3]) Compt. rend. **146**, 781 u. 1217 (1908); J. Wolff u. E. de Stoecklin, Compt rend. **153**, 139 (1911).

[4]) Compt. rend. **147**, 1489 und **148**, 424 (1909).

Digitized by Google

mit Pyrogallol unter den dafür oben angegebenen Bedingungen, indessen mit dem Zusatz des Dinatriumcitrats. Die colorimetrische Bestimmung des Purpurogallins wird dabei durch das Hämochromogen gestört, das bei der Unterbrechung der Reaktion durch Schwefelsäure abgespalten wird und in den Äther übergeht. Um eine annähernde Bestimmung zu ermöglichen, bereiten wir eine Vergleichslösung aus Purpurogallin zusammen mit derselben Menge von Hämochromogen, wie sie der Versuch liefert.

Das Oxyhämoglobin war aus Pferdeblut frisch bereitet und zweimal umkrystallisiert; nach zweitägigem Trocknen über Schwefelsäure löste es sich nicht mehr vollständig in Wasser von 37° oder in dem Citrate; der ungelöste Anteil wurde zurückgewogen.

36,6 mg Oxyhämoglobin bildeten nach eintägigem Stehen der wäßrigen Lösung mit 5 g Pyrogallol + 50 mg Hydroperoxyd in $^n/_{20}$-Dikaliumcitrat während 5 Minuten 7,5 mg Purpurogallin.

135 mg Oxyhämoglobin, einen Tag vor der Bestimmung mit dem Citrat bei 37° aufgenommen, gaben unter denselben Bedingungen ungefähr 100 mg Purpurogallin.

Zum Vergleiche sei die Wirkung von Ferrosulfat angeführt, die noch viel geringer ist. In konzentrierterer Lösung, viel rascher in schwefelsaurer als in neutraler, entsteht neben einer Spur Purpurogallin hauptsächlich ein in Äther sehr wenig löslicher rotbrauner Farbstoff. Bei sehr verdünntem Ferrosalz tritt die Bildung von Purpurogallin in den Vordergrund, die ätherische Lösung zeigt aber einen roten Farbton. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen entsteht mit $^1/_2$ mg $FeSO_4.7H_2O$ etwa 1 mg Purpurogallin.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

I. Untersuchungen über Naphthsultam[1]);

von *Th. Zincke.*

[Dritte Mitteilung.]

Über Nitro- und Aminoderivate des Naphthsultams und über Spaltungsprodukte des Tetrachlorketotetrahydronaphthsultams;

von *Th. Zincke* und *Grete Schürmann.*

Die in den beiden ersten Abhandlungen[2]) hervorgehobene Ähnlichkeit des *Naphthsultams* mit dem *α-Naphthol* tritt auch im Verhalten gegen Salpetersäure zutage. Das *Naphthsultam* läßt sich leicht nitrieren; es geht, genau wie das *α-Naphthol*, bereits beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) in ein Dinitroderivat über. Die gleiche Verbindung erhält man, wenn an Stelle von *Naphthsultam* die *2,4-Naphthsultamdisulfosäure* verwendet wird.[3]) Die Konstitution der Dinitroverbindung kann hiernach nicht zweifelhaft sein, sie wird der Formel I entsprechen.

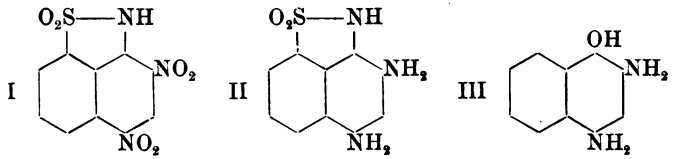
---

[1]) Für die freundliche Überlassung von *Naphthsultam*, *Naphthsultamdisulfosäure* und *Dinitronaphthsultam* statte ich den Elberfelder Farbenfabriken auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ab. Die *Naphthsultamdisulfosäure* ist ein sehr bequemes Ausgangsmaterial für die Darstellung der in der ersten Mitteilung beschriebenen Chlorverbindungen des Naphthsultams. Durch Chlorieren in Chloroformlösung läßt sich die *Disulfosäure* überführen in das *Trichlordihydronaphthsultam*, durch Chlorieren in Eisessiglösung in das *Pentachlortetrahydronaphthsultam;* beide Verbindungen sind auf diese Weise leicht zugänglich geworden.

[2]) Diese Annalen **411**, 195 u. **412**, 78 (1916).

[3]) Dannerth, Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 1323. Zentralbl. **1908**, I, 848. D.R.P. 210222 (Farbenfabr. Fr. Bayer & Co.).

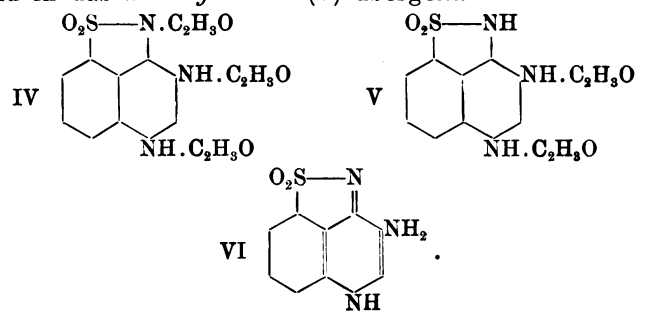
Digitized by Google



Die Angabe von Dannerth[1]), daß das *Naphthsultam* durch Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. in ein *Mononitroderivat* übergeführt werde, halten wir für irrtümlich; bei allen, genau nach den Angaben von Dannerth ausgeführten Versuchen haben wir immer die *Dinitroverbindung* erhalten. Wahrscheinlich werden sich die *Mononitronaphthsultame* leicht durch Oxydation der zurzeit noch unbekannten *Nitrosoderivate* erhalten lassen. Auch aus der *Nitronaphthsultammonosulfosäure*[2]) wird man durch Abspaltung der Sulfogruppe ein *Mononitronaphthsultam* darstellen können.

Die *Dinitroverbindung* läßt sich leicht reduzieren und in das *Diaminonaphthsultam* (II) umwandeln, das nun seinerseits in vielen Beziehungen dem *Diamino-α-naphthol* (III) gleicht, so namentlich im Verhalten bei der Oxydation.

Das *Diaminonaphthsultam* (II) kann mit Hilfe von Essigsäureanhydrid in eine *Triacetylverbindung* (IV) übergeführt werden, die leicht eine Acetylgruppe abspaltet und in das *Diacetylderivat* (V) übergeht.



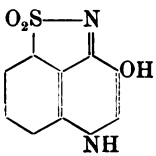
[1]) Näher untersucht hat Dannerth das vermeintliche *Mononitronaphthsultam* nicht, er führt nur eine Stickstoffbestimmung an, die allerdings für die Mononitroverbindung stimmt, während die angegebenen Eigenschaften auf das Dinitroderivat hinweisen.

[2]) D.R.P. 210222 (Farbenfabr. Fr. Bayer & Co.).

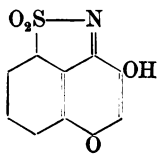
Digitized by Google

Oxydiert man das *Diaminonaphthsultam* bzw. sein salzsaures Salz mit Eisenchlorid, so entsteht eine chinoide Verbindung, deren Konstitution nicht zweifelhaft sein kann; sie entspricht voll und ganz, auch im Äußern, dem Oxydationsprodukt des *Diaminonaphthols*, dem *2-Amino-1,4-naphthochinonimid*[1]); es kommt ihr also die Formel VI zu; sie kann als *2-Aminonaphthsultamchinonimid* bezeichnet werden. Eine Umwandlung dieser Aminoverbindung in die entsprechende *Oxyverbindung* (VII) und in das schon beschriebene, auf anderem Wege[2]) erhaltene *Oxynaphthsultamchinon* (VIII) ist aber nicht gelungen. Unter den Bedingungen, unter welchen bei dem Naphtholderivat die Umsetzung leicht erfolgt, treten hier weitergehende Zersetzungen ein.

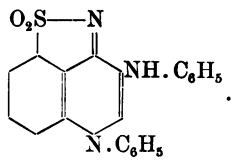
VII



VIII



IX



Durch Reduktionsmittel, z. B. Zinnchlorür, wird das *Aminochinonimid* (VI) wieder in die *Diaminoverbindung* zurückverwandelt.

Leicht reagiert das *Imid* mit Anilin; die Reaktion verläuft genau wie bei dem *Aminonaphthochinonimid*, Ammoniak tritt aus und es entsteht ein *Dianilid* des *Naphthsultamchinons*, dem Formel IX zukommt. Die Verbindung gleicht dem entsprechenden *Naphthochinonderivat*[3]), sie zeigt wie diese basische Eigenschaften.

Eigenartig ist das Verhalten des *salzsauren Diaminonaphthsultams* in Eisessiglösung gegen Chlor; wir hatten die Bildung eines *Diketochlorids* von der Formel X erwartet, isomer mit dem schon beschriebenen *Diketo-*

[1]) Diese Annalen **154**, 303 (1870). Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 482 (1882).

[2]) Diese Annalen **412**, 92 (1916).

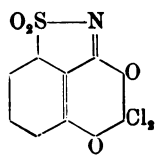
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 481 (1892).

Digitized by Google

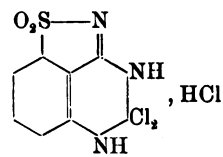
chlorid.[1]) Eine derartige Verbindung bildet sich aber nicht; es wird überhaupt keine Aminogruppe eliminiert, die entstehende Verbindung enthält vielmehr noch 3 At. Stickstoff.

Nach der Analyse zu urteilen, könnte ein *salzsaures Salz,* der Formel XI entsprechend, vorliegen, doch zeigt die Verbindung nicht das Verhalten eines chinoiden Körpers; über ihre Natur sind wir trotz vieler Versuche noch nicht ins reine gekommen.

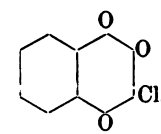
X



XI



XII



Auch bei dem *salzsauren Diamido-α-naphthol,* das zum Vergleich herangezogen wurde, verläuft die Einwirkung von Chlor nicht in der erwarteten Weise; ein *Triketochlorid* (XII), identisch mit dem aus *Chloroxynaphthochinon* erhaltenen[2]), entsteht nicht. Die erhaltene, gut krystallisierende Verbindung ist stickstoffhaltig und gleicht der aus dem Naphthsultamderivat dargestellten. Wahrscheinlich liegt ein *imidartiger Körper* vor; näher untersucht ist er noch nicht.

Die weiteren Untersuchungen betreffen das *Tetrachlorketohydronaphthsultam* (XIV). In seinem Verhalten gegen Alkali gleicht es dem *Tetrachlordiketohydronaphthalin* (XIII)[3]); unter Bildung von Säuren geht es in Lösung und gleichzeitig macht sich ein intensiver Geruch nach gechlorten Äthanen bemerkbar.

---

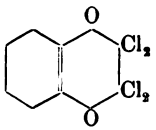
[1]) Diese Annalen **412**, 104 (1916).

[2]) Zincke u. Gerland, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3225 (1887) u. **21**, 2379 (1888).

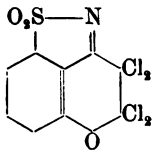
[3]) Diese Annalen **255**, 356 (1889).

Digitized by Google

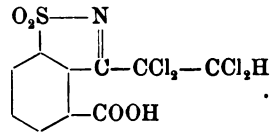
XIII



XIV

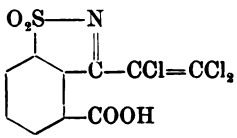


XV

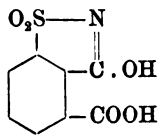


Auf Grund der bei dem Naphthalinderivat (XIII) gemachten Erfahrungen und unter der Annahme, daß der Stickstoffring intakt bleibt, war hierbei die Bildung von zwei Säuren vorauszusehen, wie sie durch Formel XVI und XVII bzw. XVIII ausgedrückt sind:

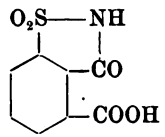
XVI



XVII



XVIII



Die Entstehung dieser Säuren ist ohne weiteres verständlich; das zunächst sich bildende Spaltungsprodukt — die Säure XV — ist nicht beständig, sie verliert sofort Salzsäure und geht in die Säure XVI über, die nun bei der weiteren Einwirkung von Alkali unter Abspaltung von *Trichloräthylen*, $CHCl=CCl_2$, die Säure XVII liefert, welche sich schließlich in die Lactamform umlagert.

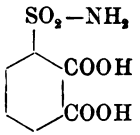
Diese letztere Säure, eine *Sacharincarbonsäure*, bildet sich auch tatsächlich leicht, sie entsteht, wenn das *Tetrachlorketochlorid* (XIV) mit wäßrigem Alkali (2 n) geschüttelt wird; das Ketochlorid geht langsam in Lösung, während sich *Trichloräthylen*, leicht erkennbar am Geruch, ölig abscheidet.

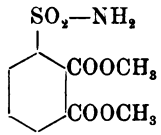
Die *Sacharincarbonsäure* ist gut charakterisiert, sie schmilzt scheinbar ohne Zersetzung bei 275—276°, erleidet aber schon bei längerem Erhitzen auf 230—250° eine eigenartige Veränderung; es entsteht ein Körper, der beim Lösen in heißem Wasser in eine sehr leicht lösliche, noch stickstoffhaltige Säure übergeht (vgl. den experimentellen Teil).

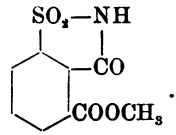
Gegen heißes Wasser ist die *Sacharincarbonsäure*

Digitized by Google

wenig beständig, sie nimmt 1 Mol. Wasser auf und geht unter Spaltung des Sacharinringes in die *Sulfaminphthalsäure* (XIX) über. Die Umwandlung erfolgt aber nur langsam, rasch tritt sie bei Gegenwart von Salzsäure ein. Umgekehrt verhindert oder verzögert Alkali die Aufnahme von Wasser; die *Sacharincarbonsäure* kann mit n-Alkali aufgekocht oder längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt werden, ohne daß Umwandlung in die *Sulfaminphthalsäure* (XIX) stattfindet.

XIX 

XX 

XXI 

Erhitzt man die *Sulfaminphthalsäure* bis zum Schmelzen, so tritt Wasser aus und die *Sacharincarbonsäure* bildet sich zurück; leicht und glatt erfolgt diese Rückverwandlung auch beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure läßt sich die *Sacharincarbonsäure* ebenfalls in die *Sulfaminphthalsäure* überführen; löst man sie in Methylalkohol und leitet Salzsäure ein, so entsteht unter Aufnahme von 1 Mol. Alkohol der *Dimethylester* der *Sulfaminsäure* (XX), identisch mit dem direkt aus dieser Säure darstellbaren. Bei mäßigem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (139°) bleibt der Ester unverändert, eine Umwandlung in den *Ester* der *Sacharincarbonsäure* (XXI) tritt nicht ein; wird der Ester aber mit Alkali verseift, so erhält man nicht *Sulfaminphthalsäure*, sondern merkwürdigerweise *Sacharincarbonsäure*.

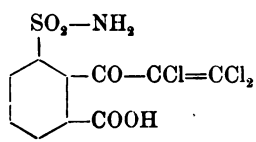
Ganz ähnliche Beziehungen zeigen *Sacharin* und *o-Sulfaminbenzoesäure*. Wie Fahlberg und List[1]) schon vor längerer Zeit nachgewiesen haben und wie wir bestätigen können, gibt das *Sacharin* bei der Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure *Ester* der *o-Sulfaminbenzoe-*

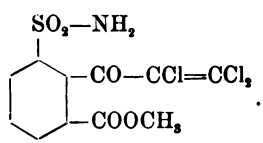
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1601 (1887).

Digitized by Google

säure und diese Ester werden durch kaltes Alkali unter Rückbildung von *Sacharin* verseift. Gegen verdünnte Salzsäure ist das *Sacharin* ebenfalls nicht beständig; beim Erhitzen damit geht es in *o-Sulfaminbenzoesäure* über.[1]) Auch die *Ester* der *Sulfaminphthalsäure* und der *o-Sulfaminbenzoesäure* zeigen größere Übereinstimmung, als man nach den Angaben von List und Fahlberg[2]) erwarten sollte, der *Äthylester* der letzteren Säure zersetzt sich nicht, wie diese angeben, beim Schmelzen (83°) in Alkohol und Sacharin, sondern erst bei 230—240°; ein gleiches Verhalten zeigt der *Methylester*. Nur gegen Wasser ist das *Sacharin* bedeutend beständiger als die *Sacharincarbonsäure*, bei längerem Kochen werden aber doch erkennbare Mengen in *o-Sulfaminbenzoesäure* übergeführt.

Bei der Spaltung des *Tetrachlorketons* mit wäßrigem Alkali gelingt es nicht, ein chlorhaltiges Zwischenprodukt zu fassen; die der Formel XVI entsprechende Säure hat sich nicht isolieren lassen. Wendet man aber wäßrig-alkoholisches Alkali an und läßt die Einwirkung nur kurze Zeit andauern, so kann man eine chlorhaltige Säure abscheiden, welche bei der weiteren Einwirkung von Alkali unter Abspaltung von *Trichloräthylen* die *Sacharincarbonsäure* liefert. Diese chlorhaltige Säure entspricht aber nicht, wie wir erwarteten, der Formel XVI, sondern der Formel XXII.

XXII 

XXIII 

Ein Hydrat der Säure XVI liegt jedenfalls nicht vor, denn die Substanz verliert, längere Zeit im Vakuum bei 130° getrocknet, nicht an Gewicht und beim Kochen

[1]) Remsen u. Burton, Amer. chem. Journ. **11**, 403; Ber. d. d. chem. Ges. **22**, Ref. 822 (1889).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 245 (1888).

Digitized by Google

mit verdünnter Salzsäure bleibt sie unverändert; eine Aufnahme von Wasser wie bei der Sacharincarbonsäure (XVIII) findet nicht statt. Beim Esterifizieren mit Methylalkohol und Salzsäure entsteht ein Ester, welchem Formel XXIII zukommt. Gegen Alkali verhält sich der Ester wie die Säure; unter gleichzeitiger Bildung von *Trichloräthylen* erhält man die *Sacharincarbonsäure* und nicht die *Sulfaminphthalsäure.* Der Ring, welcher zunächst durch Alkali gespalten worden ist, schließt sich bei der Einwirkung von Alkali auf den Ester wieder. Eine Erklärung für dieses eigenartige Verhalten können wir nicht geben; es erinnert an das oben geschilderte Verhalten der *Ester* der *Sulfaminbenzoesäure* und *Sulfaminphthalsäure,* die durch kaltes Alkali unter Ringschluß — Bildung von *Sacharin* bzw. *Sacharincarbonsäure* — verseift werden, während die freien Säuren unter den gleichen Bedingungen unverändert bleiben.

Über die *Sulfaminphthalsäure* und deren Anhydroverbindung, das *Phthalsäuresulfimid* oder die *Sacharincarbonsäure,* liegen bereits Versuche amerikanischer Chemiker vor[1]); ihre Mitteilungen sind aber ungenau, die beiden Säuren werden nicht genügend auseinander gehalten. Meistens ist von dem *Phthalsäuresulfimid* die Rede, dessen Salze und *Ester* beschrieben werden; was aber als *Phthalsäuresulfimid* angesehen wird, ist fraglos *Sulfaminphthalsäure* gewesen, die Anhydroverbindung haben sie überhaupt nicht näher untersucht. Durch Oxydation von *α-Naphthalinsulfamid* in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat wurde die fragliche Säure erhalten und zunächst als *saures Kaliumsalz* abgeschieden. Es würde zu weit führen, im einzelnen auf diese Untersuchungen, die auf Veranlassung von J. Remsen aus-

[1]) Comstock, Amer. chem. Journ. **5**, 106 (1883); Stokes, ebenda **6**, 262 (1884); Moulton, ebenda **13**, 193 (1891). Jahresber. **1883**, 571; **1884**, 1334; **1891**, 2060. Die Auszüge stimmen mit dem Original an einzelnen Stellen nicht überein.

Digitized by Google

geführt worden sind, einzugehen; nur einiges mag hervorgehoben werden.

Comstock, der die ersten Versuche angestellt hat, beschreibt nur ein saures *Kaliumsalz* und ein *Silbersalz;* ersteres wird von dem *Phthalsäuresulfimid*, letzteres von der *Sulfaminphthalsäure* abgeleitet, die freie Säure hat er nicht dargestellt.

Eingehend hat sich Stokes mit dem Gegenstand beschäftigt, der sowohl von *Sulfaminphthalsäure*, als auch von *Phthalsäuresulfimid* spricht; er beschreibt Salze und Ester, die sämtlich als Abkömmlinge des *Phthalsäuresulfimids* angesehen werden, obwohl einige Analysen für das Vorliegen von *sulfaminphthalsauren Salzen* sprechen. Auch die freie Säure wird als *Phthalsäuresulfimid* angesehen, man erkennt aber sofort, daß er die mit 1 Mol Wasser krystallisierende *Sulfaminphthalsäure* in Händen gehabt hat. Stokes gibt an, die Säure krystallisiere mit 2 Mol Wasser, 1 Mol entweiche bei 120°, das andere bei 155°, der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure läge bei 155—160° und die wasserfreie Säure schmelze über 240°.

Moulton, der letzte Bearbeiter dieser Säuren, spricht nur von *Phthalsäuresulfimid;* Eigenschaften der von ihm dargestellten Säure gibt er leider nicht an, ich zweifle aber nicht, daß es sich auch hier nur um die *Sulfaminphthalsäure* handelt. Moulton hat das vermeintliche *Phthalsäuresulfimid* mit Hilfe von Salzsäure in Ester übergeführt und diese richtig als *Ester* der *Sulfaminphthalsäure* erkannt, nimmt aber natürlich an, daß diese Säure sich erst beim Esterifizieren gebildet habe. Vergebens hat er versucht, die für *Phthalsäuresulfimid* gehaltene Säure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. konzentrierte Säure, 9 Vol. Wasser) in *Sulfaminphthalsäure* überzuführen, die Säure blieb unverändert; der beste Beweis, daß er das *Sulfimid* nicht in Händen gehabt hat.

Fraglos wird sich bei der Oxydation des *α-Naphthalin-*

Digitized by Google

sulfamids in alkalischer Lösung zunächst *Phthalsäuresulfimid* bilden, auch das saure Kaliumsalz kann noch ein Salz dieser Säure sein. Bei der Abscheidung der freien Säure aus dem Silbersalz oder dem Kaliumsalz durch Einwirkung von Salzsäure wird aber eine Umwandlung in *Sulfaminphthalsäure* eintreten, namentlich, wenn dabei erhitzt wird.[1]) Salze und Ester, welche unter Umgehung der freien Säure aus dem sauren Kaliumsalz dargestellt worden sind, können also noch Derivate des *Phthalsulfimids* sein, die mit der freien Säure bereiteten dagegen nicht. Ein von Stokes aus der Säure mit Bariumcarbonat dargestelltes Bariumsalz besitzt tatsächlich die Zusammensetzung des *sulfaminphthalsauren Bariums*, wird aber von ihm für nicht genügend rein gehalten.

Im Beilsteinschen Handbuch (Bd. II, S. 1824) wird die von Stokes als *Phthalsäuresulfimid* beschriebene Säure ohne weiteres als *Sulfaminphthalsäure* aufgefaßt und alle von Stokes dargestellten Salze und Ester werden von dieser Säure abgeleitet. Das *Phthalsäuresulfimid* wird nur kurz als Anhydrid erwähnt.

Meiner Meinung nach handelt es sich um zwei gut charakterisierte, leicht ineinander überführbare Säuren, deren gegenseitige Beziehungen klar sind. Aus der *Sulfaminphthalsäure* werden sich leicht Salze und Ester darstellen lassen, weniger leicht dagegen aus der *Sacharincarbonsäure*, dem *Phthalsäuresulfimid;* hier sind weitere Versuche nötig. Die Existenz von Salzen und Estern dieser Säure würde auch ein sicherer Beweis für ihre richtige Auffassung sein; das Vorliegen eines *Sulfaminphthalsäureanhydrids* wäre dann ausgeschlossen.

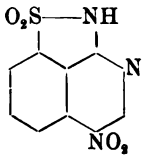
---

[1]) Bei einem genau nach den Angaben von Moulton durchgeführten Versuch habe ich in der Tat nur *Sulfaminphthalsäure* erhalten.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

2,4-Dinitronaphthsultam,



Das Dinitroderivat ist bereits von Dannerth durch Einwirkung von Salpetersäure (1,45 spez. Gew.) auf *Naphthsultam* dargestellt worden; auch aus der *2,4-Naphthsultamdisulfosäure* erhielt er es durch Nitrieren in schwefelsaurer Lösung.[1])

Nach unseren Versuchen genügt zur Dinitrierung des Naphthsultams eine Salpetersäure von 1,2 spez. Gew.; ein Mononitroderivat[2]) entsteht hierbei nicht (vgl. die Einleitung). Auf 1 Tl. Naphthsultam wendet man 10 Tle. Säure an, verreibt sorgfältig und läßt die Mischung, welche sich schwach erwärmt, 10—12 Stunden in der Kälte stehen. Dann wird etwas mit Wasser verdünnt, das Nitroprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Überführen in das Natriumsalz gereinigt. Man rührt mit n-Natronlauge an, wobei zunächst Lösung und dann Abscheidung des Natriumsalzes erfolgt; nach einigen Stunden wird abgesaugt, mit n-Natronlauge ausgewaschen, in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt.

Das *Dinitronaphthsultam* ist in Wasser und in Alkohol auch in der Wärme schwer löslich, etwas leichter löst es sich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Essigsäureanhydrid; eine Acetylverbindung bildet sich nicht. Aus Wasser krystallisiert es in kleinen gelben, glänzenden Täfelchen, aus Eisessig in dicken bräunlich gelben Tafeln

[1]) Journ. Am. Soc. **29**, 1323 (1908). Zentralbl. **1908**, I, 848. Vgl. auch D. R.-P. 210222 (Farbenfabr. Fr. Bayer & Co.).

[2]) Jülicher (Dissertation Marburg 1916) hat die nach der Vorschrift von Dannerth dargestellte Nitroverbindung, ohne sie vorher zu untersuchen, reduziert. Er glaubt ein Monoamidoderivat erhalten zu haben, seine Angaben sind aber falsch, er hat die Diaminoverbindung in Händen gehabt.

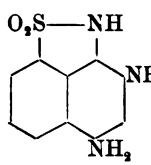
Digitized by Google

und Prismen, welche bei 258° unter starkem Aufschäumen schmelzen.

I. 0,1814 g gaben 0,1447 $BaSO_4$.
II. 0,1597 g „ 20,1 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck

	Ber. für $C_{10}H_8O_6N_2S$	Gef. I.	II.
S	10,86	10,95	—
N	14,27	—	14,34

Das *Kalium-* und das *Ammoniumsalz* krystallisieren in langen, flachen, schön goldglänzenden Nadeln; in kaltem Wasser sind sie schwer löslich. Das *Natriumsalz* löst sich etwas leichter, es bildet kleine intensiv gelbe Nadeln. Das *Bleisalz* und das *Silbersalz*, durch Fällen von Bleinitrat bzw. Silbernitrat mit dem Natriumsalz dargestellt, bilden gelbe, kaum lösliche Niederschläge.

2, 4-Diaminonaphthsultam, 

.

Aus der Dinitroverbindung durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Das erhaltene *salzsaure Salz* ist immer zinnhaltig, doch haben wir ein Zinndoppelsalz nicht isolieren können. Zur Reinigung wird es unter Zusatz von wenig Salzsäure in warmem Wasser gelöst und durch konz. Salzsäure wieder zur Abscheidung gebracht, und dieses Umlösen noch einmal wiederholt; das *salzsaure Salz* ist dann zinnfrei.

Das so dargestellte Salz entspricht der Formel: $C_{10}H_9O_2N_3S.2HCl$; es bildet schwach gelbstichige, glänzende Nadeln, die sich beim Liegen an der Luft rötlich färben. In Wasser löst es sich mit gelber Farbe unter Abspaltung von 1 Mol Salzsäure, das *basische Salz* scheidet sich bald aus. Eisenchlorid oxydiert beide Salze zu dem unten beschriebenen *Imid*; Chlor wirkt in Eisessiglösung leicht ein, ein *Diketochlorid* entsteht aber nicht (vgl. die Einleitung.)

Digitized by Google

0,1448 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,1304 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N_3SCl_2$	Gef.
Cl	23,01	22,26

Das Salz hatte sich etwas oxydiert.

Das *basische Salz*, $C_{10}H_9O_2N_3S.HCl$, krystallisiert aus der Lösung des neutralen Salzes in nicht zu viel Wasser nach kurzer Zeit in schönen gelben Nadeln aus. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, beim Erwärmen wird die Lösung bald rötlichbraun.[1])

0,1546 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,0790 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2N_3SCl$	Gef.
Cl	13,04	12,64

Die *freie Base* scheidet sich aus der wäßrigen Lösung der salzsauren Salze auf Zusatz von Natriumacetat in feinen gelben Nadeln ab, die bald mißfarbig und dunkel werden; bei Gegenwart von etwas Schwefelwasserstoff bleiben sie längere Zeit unverändert. Alkali und Soda lösen die Base mit gelbroter Farbe; beide Lösungen dunkeln rasch an der Luft und die Sodalösung scheidet einen schwarzgrünen Niederschlag ab, während die Alkalilösung klar bleibt; beim Ansäuern gibt sie einen dicken rotbraunen Niederschlag.

Triacetylverbindung (Formel IV). Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Essigsäureanhydrid oder aus Nitrobenzol umkrystallisiert.[2]) Kleine, weiße Nädelchen, über 270° schmelzend, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich, in Essigsäureanhydrid schwer löslich, etwas leichter in Nitrobenzol. In Alkali löst sich das Triacetat langsam mit gelber Farbe unter Abspaltung einer Acetylgruppe.

0,1366 g gaben 0,0899 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_5N_3S$	Gef.
S	9,04	8,98

[1]) Beide salzsaure Salze sind auch von Dannerth dargestellt worden.

[2]) Dannerth will auf diese Weise die Diacetylverbindung erhalten haben, eine Analyse fehlt, die Eigenschaften deuten auf das Triacetylderivat hin.

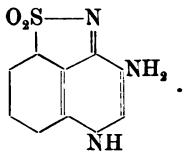
Digitized by Google

Diacetylverbindung (Formel V). Man schüttelt das Triacetylderivat so lange mit verdünntem Alkali, bis es vollständig in Lösung gegangen ist, fällt mit Salzsäure aus und krystallisiert aus Eisessig um. Weiße, über 270° schmelzende Nädelchen, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, etwas leichter in Eisessig; Alkali löst mit intensiv gelber Farbe.

0,1320 g gaben 0,0974 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_4N_3S$	Gef.
S	10,04	10,13

2-Aminonaphthsultamchinonimid,



Das salzsaure Salz des Imids entsteht bei der Oxydation von salzsaurem Diaminonaphthsultam.

Man verreibt das salzsaure Salz mit überschüssiger n-Eisenchloridlösung; es tritt tiefrote Färbung ein und ein Teil des entstandenen salzsauren Imids scheidet sich in dunkelroten, glänzenden Nadeln ab. Man läßt einige Stunden stehen, setzt ausreichend konz. Salzsäure zu, saugt nach einiger Zeit das ausgeschiedene Produkt ab und wäscht gut mit verdünnter Salzsäure aus. Zur Reinigung wird es in der Kälte in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und unter Abkühlen mit konz. Salzsäure versetzt.

Das *salzsaure Salz*, $C_{10}H_7O_2N_3S$, HCl, krystallisiert in glänzenden dunkelroten Nadeln, in Wasser ist es leicht löslich, in verdünnter Salzsäure schwer löslich. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung tritt Zersetzung ein, es scheiden sich dunkle amorphe Produkte aus. Die Umwandlung in das entsprechende *Oxynaphthsultamchinonimid* ist nicht gelungen.

0,1880 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1008 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_8O_2N_3SCl$	Gef.
Cl	13,15	13,28

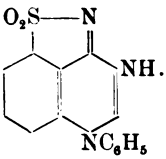
Digitized by Google

Die *freie Base*, aus dem salzsauren Salz durch Fällen mit Ammoniak dargestellt, bildet ein rotbraunes Pulver; in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol ist sie schwer löslich, in Eisessig löst sie sich unter Salzbildung mit dunkelroter Farbe. Beim Erhitzen schwärzt sich die Base, ohne zu schmelzen, gegen 230—235°.

0,1367 g gaben 0,1385 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_7O_2N_3S$	Gef.
S	13,75	13,91

2-Anilidonaphthsultamchinonanil,



.

Das Imid wird in 10 Tln. Alkohol verteilt, 2 Tle. Anilin und 3 Tle. Eisessig zugesetzt und einmal aufgekocht; es tritt vorübergehend Lösung und dann rasch Abscheidung des Dianilids ein. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, läßt erkalten, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt ist, oder aus Benzol um.

Das *Dianilid* krystallisiert in rotbraunen, bronzeglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 235—236°. In Alkohol ist es schwer löslich, etwas leichter in Benzol; in Eisessig löst es sich leicht mit dunkelvioletter Farbe (Salzbildung). In Alkali ist es unlöslich, beim Erwärmen damit tritt nur sehr langsam Lösung unter Abspaltung von Anilin ein, rascher erfolgt sie bei Gegenwart von Alkohol mit gelbroter Farbe. Mit Zinnchlorür erwärmt, geht das Dianilid mit intensiv gelber Farbe in Lösung; beim Erkalten scheidet sich das Reduktionsprodukt in gelben Nadeln ab, Alkali löst es mit orangegelber Farbe, Eisenchlorid oxydiert es wieder zum Dianilid.

0,1006 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

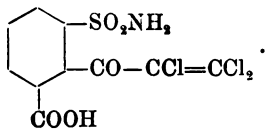
	Ber. für $C_{22}H_{15}N_3O_2S$	Gef.
N	10,94	10,68

Das *Dianilid* ist eine schwache Base, die Salze

Digitized by Google

gleichen denen des *Naphthochinondianilids*[1]), sie sind leicht darstellbar. Das *salzsaure* und *salpetersaure Salz* bilden dunkle, fast schwarzviolette, glänzende Nädelchen.

2-Trichloracrylo-3-sulfaminbenzoesäure,



Man verreibt 5 g fein gepulvertes Tetrachlorketohydronaphthsultam möglichst rasch mit 50 ccm abgekühlter 2n-Natronlauge, setzt 25 ccm abgekühlten Alkohol zu, rührt noch etwa 5 Minuten[2]), setzt 100 ccm Eiswasser zu und filtriert in überschüssige, verdünnte Salzsäure. Die Abscheidung der Säure beginnt bald, man läßt 24 Stunden stehen, saugt ab und dunstet die Lauge so weit ein, daß noch eine zweite Ausscheidung erfolgt. Zur Reinigung wird die Säure mit wenig warmem Wasser ausgezogen, um beigemengte Sacharincarbonsäure zu beseitigen, und dann aus verdünntem Alkohol oder verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 3—3,5 g.

Die *Trichloracrylosulfaminbenzoesäure* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen dicken, schiefwinkeligen Tafeln, aus heißer verdünnter Salzsäure in langen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 197—198°, beim Schmelzen tritt Aufschäumen ein. In kaltem Wasser ist die Säure schwer löslich, leichter in heißem; Alkohol und heißer Eisessig lösen sie leicht.

I. 0,1652 g gaben 0,2065 CO_2 und 0,0296 H_2O.
II. 0,1980 g „ 0,2352 AgCl.
III. 0,1552 g „ 0,1850 AgCl.
IV. 0,1897 g „ 0,1237 $BaSO_4$.
V. 0,1432 g „ 0,0896 $BaSO_4$.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 481 (1882).

[2]) Bei längerer Einwirkung entstehen beträchtliche Mengen der Sacharincarbonsäure.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_6O_5NCl_3S$	Gef. I	II	III	IV	V
C	33,49	34,09	—	—	—	—
H	1,68	2,01	—	—	—	—
Cl	29,66	—	29,39	29,49	—	—
S	8,96	—	—	—	8,94	8,60

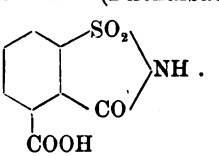
In Soda löst sich die Säure ohne Veränderung, von Alkali wird sie zersetzt; sie löst sich zunächst klar auf, dann tritt langsam Trübung und Ausscheidung eines farblosen Öles — *Trichloräthylen* — ein. Die alkalische Lösung scheidet nach dem Ansäuern dicke Nadeln der *Sacharincarbonsäure* (Schmelzp. 275°) ab.

Der *Methylester*, durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt, krystallisiert in kleinen dicken Prismen und Tafeln vom Schmelzp. 115—116°; er ist in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Benzol leicht löslich, in Benzin schwerer löslich. Von Alkali wird der Ester langsam unter Abspaltung von *Trichloräthylen* gelöst, die alkalische Lösung enthält die bei 275—276° schmelzende *Sacharincarbonsäure*, die sich nach dem Ansäuern langsam ausscheidet.

I. 0,1180 g gaben 0,1337 AgCl.
II. 0,1388 g „ 0,0874 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{11}H_8O_5NCl_3S$	Gef. I	II
Cl	28,54	28,03	—
S	8,59	—	8,65

Sacharincarbonsäure (Phthalsäuresulfimid),



Das Ketochlorid wird in fein gepulvertem Zustand etwa 2 Stunden mit der zehnfachen Menge 2n-Alkali geschüttelt; unter Abspaltung von *Trichloräthylen* tritt allmählich fast vollständige Lösung ein, nur ein kleiner Teil, der von dem öligen Äthylenderivat umhüllt wird,

Digitized by Google

bleibt unangegriffen. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert, schüttelt mit Tierkohle, um entstandene färbende Verunreinigungen zu entfernen, und säuert unter Abkühlen stark mit konz. Salzsäure an. Beim Stehen scheidet sich die Säure in derben Krystallen oder dicken harten Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt werden. Das salzsaure Filtrat wird auf *Sulfaminphthalsäure* verarbeitet. Die Ausbeute beträgt 50—60 Proz. der berechneten.

Aus der *Sulfaminphthalsäure* läßt sich die *Sacharincarbonsäure* durch Erhitzen auf 195—200° darstellen, leichter noch durch Erwärmen mit Schwefelsäure. Man übergießt die Sulfaminsäure mit konz. Schwefelsäure (auf 3 g 5—6 ccm), erwärmt $^1/_2$ Stunde im Wasserbad, läßt erkalten, gießt auf Eis und krystallisiert die nach längerem Stehen ausgeschiedene Säure aus Eisessig um.

Die *Sacharincarbonsäure* krystallisiert in dicken harten Nadeln vom Schmelzp. 275—276°; in Alkohol ist sie leicht löslich, ebenso in heißem Eisessig, viel weniger in kaltem, in Äther und Benzol fast unlöslich. Von kaltem Wasser wird die Säure mäßig gelöst, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sie sich wieder aus. Leicht löslich ist sie in heißem Wasser, doch findet hierbei Wasseraufnahme statt; beim Erkalten krystallisiert neben unveränderter *Sacharincarbonsäure* auch *Sulfaminphthalsäure* aus, meistens in der wasserfreien Form (Schmelzp. 194°). Bei längerem Kochen oder wiederholtem Umkrystallisieren geht alles in die wasserhaltige Säure über (Schmelzp. 165°). Rasch erfolgt diese Umwandlung der *Sacharincarbonsäure* beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure. Gegen verdünntes Alkali ist sie beständig, man kann sie längere Zeit mit n-Alkali zum Sieden erhitzen, ohne daß Änderung eintritt. In alkoholischer Lösung mit Salzsäure behandelt, geht die *Sacharincarbonsäure* in *Ester* der *Sulfaminphthalsäure* über; auch bei Anwendung von wenig Salzsäure findet diese Umwandlung statt.

Digitized by Google

I. 0,1745 g gaben 0,2692 CO_2 und 0,0365 H_2O.
II. 0,1230 g „ 0,1278 $BaSO_4$.
III. 0,1463 g „ 0,1523 $BaSO_4$.

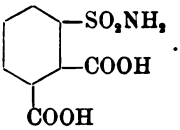
	Ber. für $C_8H_5O_5NS$	Gef. I	II	III
C	42,27	42,08	—	—
H	2,22	2,32	—	—
S	14,10	—	14,27	14,30

Verhalten beim Erhitzen. Die *Sacharincarbonsäure* schmilzt bei raschem Erhitzen glatt bei 275—276°, aber nicht ohne Zersetzung; die etwas gefärbte Schmelze enthält neben anderen Substanzen eine neue Säure, bzw. die Anhydroverbindung einer solchen. Bei langsamem Erhitzen tritt diese Umwandlung schon bei niedriger Temperatur ein; gegen 230° färbt sich die Säure grau, wird bei weiterem langsamen Erhitzen dunkler, sintert zusammen und schmilzt bei 240—245° ohne Gasentwicklung. Die braune Schmelze erstarrt krystallinisch; sie gibt mit Sodalösung in der Kälte *Ammoniak*, löst sich in kaltem Wasser nur zum geringen Teil, leicht in heißem unter Übergang in eine Säure.

Zur Reindarstellung dieser Säure kocht man die Schmelze mit Eisessig aus, löst den Rückstand in wenig heißem Wasser, läßt erkalten und setzt das gleiche Volum konz. Salzsäure zu. Die Säure scheidet sich in langen feinen Nadeln ab, die erst über 300° schmelzen; sie enthält noch Schwefel und Stickstoff, gibt aber mit Alkali kein Ammoniak ab. Wegen Mangel an Material hat sie noch nicht näher untersucht werden können.

Die Eisessiglösung hinterläßt beim Abdunsten einen geringen schmierigen Rückstand, der durch Lösen in Wasser und Abdampfen fest wird; beim Übergießen mit Sodalösung wird Ammoniak frei. Jedenfalls liegt hier nur ein Nebenprodukt vor.

Digitized by Google

Sulfaminphthalsäure, 

Zur Darstellung der Säure aus dem Ketochlorid verfährt man in der bei der Sacharincarbonsäure angegebenen Weise, versetzt die mit Tierkohle entfärbte alkalische Lösung mit ausreichend Salzsäure und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade oder kocht kurz auf; beim Erkalten krystallisiert der größte Teil der Säure aus, der Rest kann durch Eindampfen gewonnen werden. Zur Reinigung wird in heißem Wasser gelöst, die Lösung, wenn nötig, mit Tierkohle entfärbt und mit etwas konz. Salzsäure versetzt. Die Ausbeute beträgt 60—65 Proz. der berechneten.

Leicht kann die *Sulfaminphthalsäure* auch durch Oxydation von *α-Naphthalinsulfosäureamid* mit Kaliumpermanganat dargestellt werden. Man verfährt nach der von Stockes[1]) und von Moulton[2]) angegebenen Methode; etwa zunächst entstandene *Sacharincarbonsäure* geht beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in die *Sulfaminphthalsäure* über (vgl. die Einleitung).

Die *Sulfaminphthalsäure* krystallisiert aus heißem Wasser oder heißer verdünnter Salzsäure mit 1 Mol. Wasser in glänzenden weißen Blättchen oder breiten Nadeln. In Alkohol, Eisessig und heißem Wasser ist sie leicht löslich, viel weniger in kaltem; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sie sich aus der wäßrigen Lösung fast vollständig wieder ab. In Äther und in Benzol ist sie kaum löslich.

Die wasserhaltige Säure schmilzt unter Aufschäumen bei 165°, wird rasch wieder fest und ist teilweise in *Sacharincarbonsäure* übergegangen, ihr Krystallwasser verliert sie langsam schon bei 100°, rasch bei 120°. Die

[1]) Am. chem. J. **6**, 262 (1884).
[2]) Am. chem. J. **13**, 193 (1891).

Digitized by Google

wasserfreie Säure schmilzt bei 194° unter Abgabe von Wasser und Übergang in die *Sacharincarbonsäure*; sehr leicht erfolgt diese Umwandlung auch durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure. Gegen verdünntes Alkali ist die *Sulfaminphthalsäure* beständig, man kann sie längere Zeit mit n-Alkali kochen, ohne daß Veränderung eintritt, ein Übergang in die Sacharincarbonsäure findet nicht statt, mit Hilfe des Methylesters läßt sich aber diese Umwandlung durch Alkali erreichen.

0,8430 g, kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet, verloren im luftverdünnten Raum bei 120° 0,0595.

	Ber. für 1 Mol H_2O	Gef.
H_2O	6,87	7,05

0,1593 g wasserfreie Säure gaben 0,1510 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_7O_6NS$	Gef.
S	13,04	13,03

Der *Dimethylester* (Formel XX), aus der Säure durch Lösen in Methylalkohol und Einleiten von Salzsäure dargestellt, krystallisiert in glänzenden Blättern oder breiten Nadeln vom Schmelzp. 139° (Moulton 135°). Er ist leicht löslich in Eisessig, warmem Methyl- und Äthylalkohol, weniger löst er sich in der Kälte.

I. 0,1373 g gaben 0,2218 CO_2 und 0,0546 H_2O.
II. 0,1411 g „ 0,1212 $BaSO_4$.
III. 0,1395 g „ 0,1200 $BaSO_4$.
III. Aus Sacharincarbonsäure dargestellt.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{10}H_{11}O_6NS$	I	II	III
C	43,91	44,06	—	—
H	4,04	4,41	—	—
S	11,74	—	11,88	11,82

Wird der Ester mit kaltem Alkali verseift, so erhält man *Sacharincarbonsäure;* umgekehrt geht diese Säure beim Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure in den *Ester* der *Sulfaminphthalsäure* über.

Digitized by Google

II. Über Arylschwefelchloride;

von *Th. Zincke.*

[Vierte Mitteilung.]

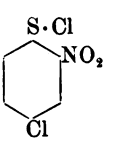
Über p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid. Überführung in Thiazinderivate;

von *Th. Zincke* und *Johanna Baeumer.*

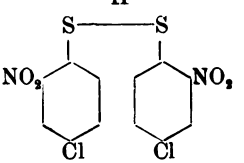
Wir haben das *p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid* mit in den Kreis der Untersuchung gezogen, um die Umwandlung von *Ketonderivaten* der *o-Nitroarylschwefelchloride* in *Thiazine* näher zu studieren. Wie vorläufige Versuche gezeigt haben, lassen sich die aus *o-Nitrophenylschwefelchloriden* mit *Aceton*, *Acetessigester* und *Acetophenon* entstehenden Verbindungen leicht reduzieren; die sich bildenden Derivate sind aber keine Aminoverbindungen, sie gehören der *Thiazinreihe* an. Sehr leicht gelingt die Reduktion bei den aus *p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid* dargestellten *Ketonderivaten*, so daß wir diese zunächst untersucht haben; später sollen die chlorfreien folgen.

Das *p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid* (I) läßt sich aus dem *Disulfid* (II) leicht durch Einwirkung von Chlor darstellen:

I



II



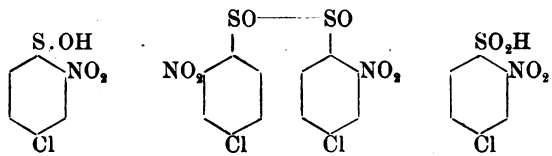
Das Chlorid hat gute Eigenschaften, ist sehr beständig und sehr reaktionsfähig. In seinem Verhalten gleicht es durchaus dem *o-Nitrophenylschwefelchlorid;* wir haben deshalb, abgesehen von den Ketonderivaten, nur wenige Umwandlungen durchgeführt, die hier kurz zusammengestellt sind; in bezug auf den Verlauf der ein-

Digitized by Google

tretenden Reaktionen verweisen wir auf die erste Mitteilung.[1])

Das dem *Schwefelchlorid* (I) entsprechende *Schwefelhydroxyd* (III) hat auch hier nicht dargestellt werden können. Die Alkalisalze scheinen allerdings etwas beständiger zu sein, als die der chlorfreien Verbindung, zersetzen sich aber doch bald unter Bildung von *Disulfid* (II), *Disulfoxyd* (IV) und *Sulfinsäure* (V).

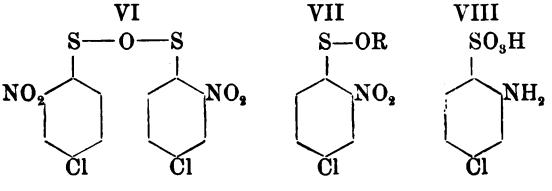
III IV V



Das *Disulfoxyd* (IV) bildet sich auch an Stelle des erwarteten *Sulfons* bei der Einwirkung des *Schwefelchlorids* auf das *Silbersalz* der *Sulfinsäure*.

Sehr leicht darstellbar ist das *Schwefeloxyd* (VI); durch Einwirkung von Salzsäure oder von Phosphorpentachlorid wird es wieder in das *Chlorid* zurückverwandelt. Leicht zugänglich sind auch die *Ester* des *Schwefelhydroxyds;* man läßt die betreffenden Alkylate in geeigneten Lösungsmitteln auf das *Schwefelchlorid* einwirken. Dargestellt haben wir den *Methyl-*, *Äthyl-* und *Phenylester* (VII. R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5).

VI VII VIII



Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd geht der *Methylester* in *Sulfinsäure* (V) über.

Ähnlich wie bei dem *o-Nitrophenylschwefelchlorid* verläuft auch bei dem Chlorderivat die Einwirkung von *Methylalkohol* in merkwürdig verschiedener Weise. Inter-

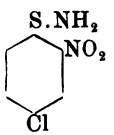
[1]) Diese Annalen **391**, 57 (1912).

Digitized by Google

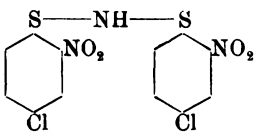
essant ist zunächst, daß das *p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid* beim Schütteln mit viel Methylalkohol oder beim Kochen damit in den vorhin erwähnten *Methylester* (VII) übergeht; glatt verläuft die Reaktion aber nicht. Kocht man dagegen das Chlorid mit nur 5 Tln. Methylalkohol, so bildet sich neben *Disulfid* (II) und harzigen Produkten *Sulfinsäure* (V); bei Anwendung von verdünntem Methylalkohol entsteht außerdem *p-Chlor-o-amidobenzolsulfonsäure* (VIII).[1])

Mit Ammoniak reagiert das *p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid* unter Bildung eines *Schwefelamins* (IX), das durch Erwärmen mit Essigsäure in das *Imin* (X) übergeführt werden kann. Durch konz. Salzsäure läßt sich das *Amin* wieder in das *Chlorid* zurückverwandeln; gegen *Benzaldehyd* verhält es sich wie ein *primäres Amin*, es entsteht Verbindung XI.

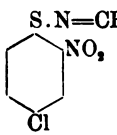
IX



X

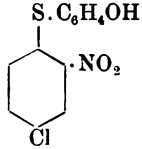


XI

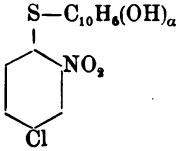


Im Verhalten gegen *Phenole* gleicht das *p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid* ebenfalls der nicht gechlorten Verbindung; unter Freiwerden von Salzsäure bilden sich *Oxysulfide*; das Schwefelatom greift in den aromatischen Kern ein. Dargestellt und untersucht haben wir die mit *Phenol*, mit *α-* und *β-Naphthol* entstehenden Verbindungen (Formel XII—XIV).

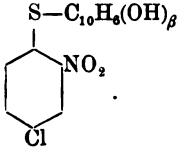
XII



XIII



XIV



Auch gegen verschiedene *Amine* verhält sich nach den

[1]) Vgl. diese Annalen **391**, 59 (1912).

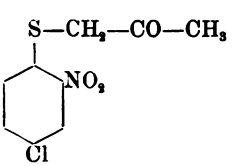
Digitized by Google

angestellten Versuchen das *p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid* in der schon früher gekennzeichneten Weise.[1]) Näher untersucht haben wir keine der dargestellten Verbindungen.

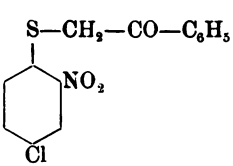
Sehr leicht reagiert das *p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid* mit *Ketonen;* wir haben, um den Verlauf der Reaktion klarzustellen, verschiedene Ketone in Anwendung gebracht: *Aceton*, *Methyläthylketon*, *Diäthylketon*, *Acetophenon* und *Acetessigester*. Auch mit Diketonen: *Acetylaceton* und *Acetonylaceton* sind einige Versuche angestellt worden. Abgesehen vom *Acetonylaceton* verläuft die Einwirkung in gleicher Weise, es wird Salzsäure frei und ein organischer Schwefelrest tritt an Stelle von Wasserstoff in das Keton ein; wo dieser Eintritt erfolgt, hängt von der Natur des Ketons ab.

Bei dem *Aceton* und dem *Acetophenon* kann es sich nur um die Methylgruppe handeln; die Konstitution der entstehenden *Ketosulfide* kann nicht zweifelhaft sein, die Verbindungen werden den Formeln XV und XVI entsprechen.

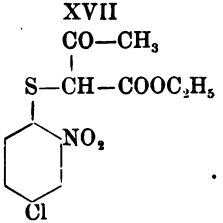
XV



XVI



XVII



Im *Acetessigester* ist es dagegen die Methylengruppe und nicht die Methylgruppe, welche in Reaktion tritt, denn aus *Kupferacetessigester*, der leicht und glatt reagiert, erhält man die gleiche Verbindung wie mit *Acetessigester;* das entstehende *Sulfid* entspricht also der Formel XVII.

Unsicher ist der Verlauf der Reaktion bei dem *Methyläthylketon;* wir haben nicht entscheiden können, ob

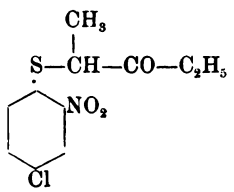
[1]) Diese Annalen **391**, 61 (1912).

Digitized by Google

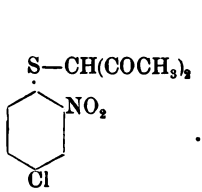
der Schwefelrest in die Methyl- oder in die Äthylgruppe eintritt.

Auch bei dem *Diäthylketon* hat sich experimentell nicht feststellen lassen, welche Gruppe den Schwefelrest aufnimmt. Die Wahrscheinlichkeit spricht für die CH_2-Gruppe, dem entstehenden *Ketosulfid* wird Formel XVIII zukommen.

XVIII



XIX



Bei dem *Acetylaceton,* $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$, konnte man, im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit welcher das *Aceton* reagiert, den Eintritt von zwei Schwefelresten erwarten. Es wird aber nur ein Rest aufgenommen und dieser tritt ohne Zweifel in die CH_2-Gruppe ein, die beiden CH_3-Gruppen bleiben intakt.[1]) Das entstehende *Sulfid* wird der Formel XIX entsprechen; es besitzt schwachsaure Eigenschaften; seine Alkalisalze sind rot gefärbt.

Das *Acetonylaceton,* $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CO—CH_3$, reagiert merkwürdigerweise nicht wie die übrigen Ketone; beim Erwärmen mit dem *Chlornitrophenylschwefelchlorid* tritt bald Abscheidung schwarzer Produkte und Bildung von *Disulfid* (II) ein.

Auch *Malonsäureester* und *Benzylcyanid* wirken trotz ihrer reaktionsfähigen Methylengruppe nicht in der erwarteten Weise ein. Bei 100° reagiert der *Malonsäure-*

[1]) Daß es die CH_2-Gruppe ist, welche den Schwefelrest aufnimmt, beweist das Verhalten des *Dimethylacetylacetons*: $CH_3—CO—C(CH_3)_2—CO—CH_3$. Erst bei 120° reagiert es mit dem Schwefelchlorid; neben viel schmierigen Produkten entsteht etwas *Disulfid* und in geringer Menge ein in gelben Nadeln (Schmelzp. 115—116°) krystallisierender Körper.

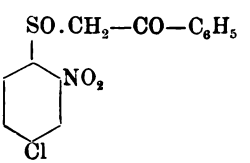
Digitized by Google

ester überhaupt nicht und beim vorsichtigen Erhitzen bis nahe zum Sieden tritt Dunkelfärbung und Bildung brauner schmieriger Produkte ein. Benzylcyanid wirkt bei längerem Erhitzen im Wasserbad ein; es bildet sich aber nur *Disulfid* (II).

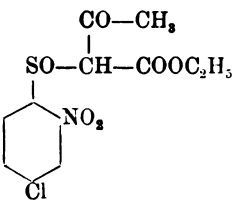
Acetaldehyd wirkt ebenfalls im wesentlichen chlorentziehend, es entsteht *Disulfid*, außerdem bilden sich neben *Paraldehyd* noch Kondensationsprodukte. Die Abscheidung von Wasser ist deutlich zu erkennen.

Von den hier erwähnten *Ketosulfiden* haben wir nur die mit *Aceton*, *Acetessigester* und *Acetophenon* dargestellten näher untersucht. Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd lassen sie sich in *Sulfoxyde* überführen; dargestellt und untersucht sind die den Formeln XX und XXI entsprechenden.

XX



XXI



In *Sulfone* haben sich diese *Sulfoxyde* nicht umwandeln lassen, auch nicht bei Anwendung von kräftigen Oxydationsmitteln, wie Chromsäure. Mit Hilfe von Salpetersäure lassen sich die *Sulfoxyde* (XX und XXI) nicht darstellen; die Säure wirkt zwar kräftig oxydierend auf die *Ketosulfide* ein, aber außer geringen Nebenprodukten erhält man als Oxydationsprodukt nur das *Disulfid* (Formel II). Wir haben den Versuch mehrfach wiederholt, immer mit demselben Erfolg. Eine ausreichende Erklärung für diesen eigenartigen Verlauf der Oxydation können wir vorläufig nicht geben.

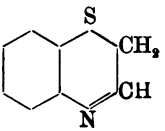
Die mit Hilfe von *Aceton*, *Acetophenon* und *Acetessigester* dargestellten *Ketosulfide* lassen sich durch Zinnchlorür leicht reduzieren. Man erhält aber nicht die entsprechenden *Aminoderivate*, sondern Verbindungen,

Digitized by Google

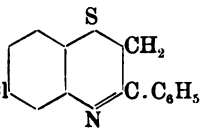
welche als Derivate eines *Benzo-p-thiazins* (Formel XXII) anzusehen sind; unter Abspaltung von Wasser tritt bei der Reduktion Ringschluß ein.

Das aus dem *Acetonsulfid* (XV) dargestellte Produkt hat keine guten Eigenschaften; wir haben es deshalb vorläufig unberücksichtigt gelassen und nur die aus den beiden anderen *Ketosulfiden* erhaltenen *Thiazine* näher untersucht; sie entsprechen den Formeln XXIII und XXIV.

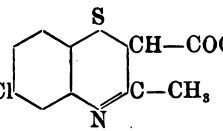
XXII



XXIII



XXIV



Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich daraus, daß die durch Formel XXIII ausgedrückte Verbindung auch bei der Einwirkung von *Bromacetophenon* auf *4-Chlor-2-aminophenylmercaptan* entsteht (vgl. den experimentellen Teil).

Das *Phenylderivat* (XXIII), welches blaßgelb ist, scheidet sich bei der Darstellung aus dem Ketosulfid als orangerotes *Zinnchloriddoppelsalz* aus; es besitzt schwach basische Eigenschaften und gibt mit den starken Mineralsäuren Salze von orangegelber Farbe, die leicht zersetzlich sind. Das *Acetessigesterderivat* (XXIV) ist rot gefärbt, es zeigt keine basischen Eigenschaften, gibt aber mit Zinnchlorür und Salzsäure ein schwach gelbes Doppelsalz, welches durch Wasser sofort zerlegt wird.

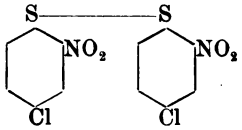
Das *Phenylderivat* ist merkwürdig unbeständig, sowohl im trocknen Zustande als auch in verschiedenen Lösungsmitteln tritt nach einiger Zeit eine Umwandlung ein, bei welcher neben harzigen Produkten verschiedene Verbindungen entstehen. Zwei von diesen Verbindungen lassen sich einigermaßen leicht rein darstellen, eine bei 240—241° schmelzende und eine, welche bei 179—180° schmilzt. Erstere entsteht vorzugsweise in Eisessiglösung, letztere in Chloroformlösung. Beide Verbindungen gehen durch Zinnchlorür wieder in das ursprüngliche

Digitized by Google

Thiazinderivat zurück. Hiernach könnte es sich um Oxydationsprodukte handeln, wofür auch der analytische Befund spricht; die bei 240—241° schmelzende Verbindung entsteht außerdem leicht bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd. Trotzdem erscheint es uns fraglich, ob es sich hier wirklich um Oxydationsvorgänge handelt und nicht etwa um Zersetzungen eigener Art. Weitere Versuche, die auch auf die chlorfreien Verbindungen ausgedehnt werden sollen, bringen hier hoffentlich Aufklärung.

Experimenteller Teil.

p-p'-Dichlor-o-o'-dinitrodiphenyldisulfid



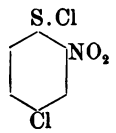
Aus p-Dichlornitrobenzol nach der Methode von Wohlfahrt[1]) dargestellt. Die Ausbeute betrug gegen 75 Proz. der berechneten; zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig um, doch ist das Rohprodukt für die Weiterverarbeitung ausreichend rein.

Das *Disulfid* ist in Alkohol, Äther und Chloroform schwer löslich, auch in Eisessig löst es sich ziemlich schwer, etwas leichter in Benzol. Es krystallisiert in gelben glänzenden Täfelchen vom Schmelzp. 212°.

0,1486 g gaben 0,1123 AgCl und 0,1859 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{12}H_6O_4S_2Cl_2N_2$		Gef.
Cl	18,81	18,70
S	17,01	17,19

p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid,



Man verteilt das Disulfid in der 5—6fachen Menge Chloroform, sättigt unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit

[1]) Journ. prakt. Chem. **66**, 251 (1902). Vgl. auch diese Annalen **391**, 63 (1912).

Digitized by Google

mit trocknem Chlor und läßt unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen. Der größte Teil des Disulfids geht während dieser Zeit in Lösung, und das entstandene Schwefelchlorid scheidet sich aus. Man leitet von neuem Chlor ein und läßt stehen, bis die Umwandlung eine vollständige ist.

Das ausgeschiedene Chlorid wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Chloroform nachgewaschen, das Filtrat verdunstet und der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 90 Proz. der berechneten.

Das *p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid* krystallisiert in langen, goldgelben glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 98°. In Äther, Chloroform, Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzin.

I. 0,1532 g gaben 0,1960 AgCl.
II. 0,1452 g „ 0,1513 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_3O_2NSCl_2$	Gef. I	Gef. II
Cl	31,66	31,65	—
S	14,31	—	14,32

Im Verhalten gleicht die Verbindung den früher beschriebenen Arylschwefelchloriden; sie ist sehr reaktionsfähig und tauscht das an Schwefel gebundene Chloratom leicht gegen verschiedene Reste aus (vgl. die Einleitung).

Einwirkung von Methylalkohol. Überführung in p-Chlor-o-amidobenzolsulfosäure (Formel VIII). Die verschiedenartige Wirkung von Methylalkohol ist schon in der Einleitung ausreichend erwähnt worden, hier nur die Umwandlung des Chlorids in Amidosäure.[1]) 3 g Chlornitrophenylschwefelchlorid werden mit 30 ccm Methylalkohol und 10 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und die Lösung dann siedend heiß von dem Ungelösten abfiltriert. Der Rückstand besteht der Hauptsache nach aus *Disulfid* (Formel II) und etwas *Amido-*

[1]) In bezug auf den Reaktionsmechanismus vergleiche die erste Abhandlung (diese Annalen **391**, 58).

Digitized by Google

säure, die durch verdünntes Ammoniak getrennt werden. Die Hauptmenge der entstandenen *Amidosäure* befindet sich neben *Sulfinsäure* (Formel V) in der heißen methylalkoholischen Lösung. Man kühlt stark ab, die Amidosäure krystallisiert aus, während die Sulfinsäure in Lösung bleibt; durch Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Ammoniak, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren kann sie rein erhalten werden.

Die *p-Chlor-o-amidobenzolsulfosäure* wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt; sie bildet farblose, feine Nädelchen,. welche, ohne zu schmelzen, über 250° verkohlen. In Alkohol, Eisessig und kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter löst sie sich in heißem Wasser.

I. 0,1024 g gaben 0,0710 AgCl.
II. 0,1104 g „ 0,1229 $BaSO_4$.

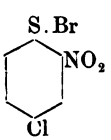
	Ber. für $C_6H_6O_3NSCl$	Gef. I	Gef. II
Cl	17,08	17,15	—
S	15,45	—	15,29

Einwirkung von Cyankalium. Überführung in p-Chlor-o-nitrophenylrhodanat. Das Chlorid wird in 8 Tln. Eisessig gelöst, allmählich 1 Tl. feingepulvertes Cyankalium zugesetzt und das Gemisch langsam zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig um.

Blaßgelbe, feine glänzende Nadeln vom Schmelzp. 116 bis 117°, leicht löslich in Chloroform und in Äther, schwerer in Eisessig und in Alkohol.

0,1831 g gaben 0,2042 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_3O_2N_2SCl$	Gef.
S	14,95	14,97

p-Chlor-o-nitrophenylschwefelbromid, 

Man erhitzt das Disulfid mit 10 Tln. Chloroform und etwas mehr als der berechneten Menge Brom so lange am

Digitized by Google

Rückflußkühler, bis es vollständig in Lösung gegangen ist, läßt erkalten und krystallisiert das ausgeschiedene Bromid aus Benzin um.

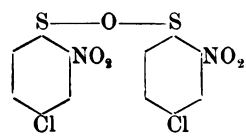
Bräunlichgelbe glänzende Nadeln vom Schmelzp. 111°, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Benzin.

0,1550 g gaben 0,1378 g $BaSO_4$ und 0,1890 Halogensilber, diese 0,1610 AgCl.

	Ber. für $C_6H_3O_2NSBrCl$	Gef.
Cl	13,21	12,85
Br	29,77	29,79
S	11,94	12,21

Im Verhalten gleicht das Bromid vollständig dem Chlorid.

p,p'-Dichlor-o-o'-dinitrophenylschwefeloxyd,



5 g feingepulvertes Chlorid werden mit 100 Tln. Wasser und einer ausreichenden Menge von Glasperlen 4 Stunden lang geschüttelt, das Produkt dann abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert.

Das *Oxyd* bildet harte, zu Krusten vereinigte gelbe Tafeln; bei 115—116° sintert es unter Schwärzung zusammen, schmilzt aber erst über 200°. Bei schnellem Erhitzen über freier Flamme verpufft es unter Feuererscheinung. Auch bei längerem Erhitzen mit Lösungsmitteln wie Eisessig oder Tetrachloräthan tritt Zersetzung ein. In Äther und in Alkohol ist das *Oxyd* schwer löslich, leichter löst es sich in Benzol und in Eisessig. Bei kurzem Kochen kann es aus Eisessig umkrystallisiert werden, man erhält kompakte gelbe Tafeln.

0,2251 g gaben 0,1639 AgCl und 0,2673 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_6O_5N_2S_2Cl_2$	Gef.
Cl	18,04	18,01
S	16,32	16,31

Digitized by Google

In seinem Verhalten stimmt das chlorhaltige Oxyd vollständig mit dem chlorfreien überein.

Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° wird es wieder in das Chlorid zurückverwandelt, ebenso beim Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid. Wäßriges Alkali oder Ammoniak lösen mit blauer Farbe; beim Stehen, beim Erhitzen oder auf Zusatz von Säure verschwindet die Farbe wieder. Am haltbarsten ist eine mit Methylalkohol und 25 prozentigem Ammoniak hergestellte Lösung; auf Zusatz von Bleiacetat gibt sie einen blauen flockigen Niederschlag, der aber nach dem Filtrieren rasch seine Farbe verliert. Bei diesen Zersetzungen treten *Disulfid* (Formel II) und *Sulfinsäure* (Formel V) auf, die aus dem zunächst sich bildenden *Hydroxyd* (Formel III) entstehen.[1])

Ester des p-Chlor-o-nitrophenylschwefelhydroxyds.

Die Darstellung der Ester (Formel VII) gelingt mit Hilfe der Natriumalkylate leicht; der *Methyl-* und der *Äthylester* läßt sich in methyl- bzw. äthylalkoholischer Lösung darstellen, der *Phenylester* wird in ätherischer Lösung dargestellt. Die Ester sind isomer mit den *Sulfoxyden;* durch Erhitzen mit konz. Salzsäure werden sie unter Rückbildung des Chlorids zersetzt.

Der *Methylester* krystallisiert aus Methylalkohol in goldglänzenden Blättern vom Schmelzp. 111—112°, in Äther, Benzol, Eisessig ist er leicht löslich, weniger in Alkohol. Er entsteht auch bei der direkten Einwirkung von Methylalkohol auf das Chlorid (vgl. die Einleitung).

0,1233 g gaben 0,0814 AgCl und 0,1326 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_6O_3NSCl$	Gef.
Cl	16,15	16,33
S	14,61	14,77

Wird eine ätherische Lösung des Esters mit verdünntem Alkali geschüttelt, so färbt sich dieses vorübergehend blau; eine alkoholische Lösung wird auf Zusatz

[1]) Vgl. diese Annalen **391**, 68 (1912).

Digitized by Google

von Alkali tief grün. In Eisessiglösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, entsteht freie *Sulfinsäure*, nicht der Ester dieser Säure.

Der *Äthylester* krystallisiert aus Alkohol in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzp. 73—74°; er ist leicht löslich in Äther und Benzol, weniger leicht in Alkohol.

0,0947 g gaben 0,058 AgCl und 0,0954 $BaSO_4$.

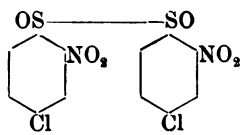
	Ber. für $C_8H_8O_3NSCl$	Gef.
Cl	15,18	15,15
S	13,73	13,84

Der *Phenylester* krystallisiert aus Benzin in derben gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 75°; er ist in Äther und Benzol leicht löslich, schwerer löst er sich in Benzin. Beim Aufbewahren an der Luft tritt Zersetzung ein, er wird flüssig und riecht dann stark nach Phenol.

0,2037 g gaben 0,1050 AgCl und 0,1668 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_8O_3NSCl$	Gef.
Cl	12,59	12,75
S	11,39	11,25

p,p'-Dichlor-o-o'-dinitrodiphenyldisulfoxyd,



Das Disulfoxyd entsteht aus dem Chlorid bei verschiedenen Reaktionen, ist aber auf diesem Wege schwer in reinem Zustand zu erhalten (vgl. die erste Mitt. diese Annalen **391**, 72). Wir haben es durch Einwirkung des Chlorids auf das Silbersalz der Sulfinsäure dargestellt.

Man verteilt p-chlor-o-nitrophenylsulfinsaures Silber in der 25 fachen Menge Benzol, setzt die berechnete Menge Chlornitrophenylschwefelchlorid zu, kocht etwa $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler, filtriert und dunstet ab. Der Rückstand wird mit Methylalkohol angerieben, abgepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert.

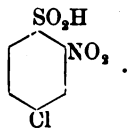
Digitized by Google

Fast farblose Krystallnadeln vom Schmelzp. 145°, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und in Eisessig. Jodwasserstoff reduziert das *Disulfoxyd* leicht zum *Disulfid.*

0,1466 g gaben 0,1029 AgCl und 0,1698 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_6O_6N_2S_2Cl_2$	Gef.
Cl	17,33	17,36
S	15,68	15,91

p-Chlor-o-nitrophenylsulfinsäure,



Man schüttelt fein gepulvertes p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid 4 Stunden lang mit 5 Tln. 2 n-Natronlauge, filtriert vom ausgeschiedenen Disulfid ab und versetzt mit überschüssiger Salzsäure. Ein Teil der Sulfinsäure scheidet sich ab, der Rest wird durch Ausäthern gewonnen. Zur Reinigung löst man die Säure in verdünntem Ammoniak, kocht mit Tierkohle und fällt wieder mit Salzsäure aus.

Die *Chlornitrophenylsulfinsäure* bildet feine, farblose, glänzende Blättchen, welche bei 127° unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmelzen. In Äther, Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich, ziemlich leicht auch in heißem Wasser, schwerer in Benzol.

0,1342 g gaben 0,0878 AgCl und 0,1408 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_4O_4NSCl$	Gef.
Cl	16,00	16,18
S	14,47	14,41

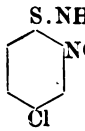
Methylester. Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 143°, leicht in Alkohol, schwerer löslich in Benzol.

0,1333 g gaben 0,0822 AgCl und 0,1344 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_6O_4NSCl$	Gef.
Cl	15,05	15,21
H	13,61	13,85

Digitized by Google

Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid.

p-Chlor-o-nitrophenylschwefelamin, 

Das Chlornitrophenylschwefelchlorid wird in Chloroform gelöst und in die Lösung unter Abkühlen so lange trocknes Ammoniak eingeleitet, bis es deutlich vorwaltet; es scheidet sich Salmiak aus, dem meistens etwas Amin beigemengt ist. Man filtriert, zieht den Rückstand mit etwas heißem Chloroform aus, läßt die gesamte Lösung verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Benzol-Benzin um.

Gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 126—127°, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Benzin.

0,1343 g gaben 0,0950 AgCl und 0,1559 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_5O_2N_2SCl$	Gef.
Cl	17,33	17,50
S	15,68	15,94

Im Verhalten stimmt das *Amin* mit der entsprechenden chlorfreien Verbindung[1]) überein; es gibt ein *Acetylderivat* und reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung einer *Schiff-schen Base.* Konz. Salzsäure spaltet es unter Rückbildung des Chlorids, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Essigsäure geht es in das *Imin* über.

Einwirkung von Benzaldehyd. Verbindung $Cl(NO_2)-C_6H_3-S-N=CH.C_6H_6$. Man kocht das Amin mit 15 Tln. Alkohol und ausreichend Benzaldehyd kurze Zeit, läßt erkalten und krystallisiert die ausgeschiedenen Krystalle aus Benzol-Benzin um. Lange, gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 161°, leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und in Benzin.

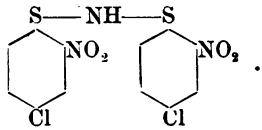
0,1264 g gaben 0,1022 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{13}H_9O_2N_2SCl$	Gef.
S	10,96	11,11

[1]) Diese Annalen **391**, 74 (1912).

Digitized by Google

p,p'-Dichlor-o-o'-dinitrodiphenylschwefelimin,



Man kocht das Amin mit 10 Tln. Eisessig und 10 Tln. Wasser, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist oder man schüttelt das Schwefelchlorid mit 5 Tln. 10 prozentigem Ammoniak 20 Minuten lang, saugt ab, trocknet, zieht zur Entfernung von beigemengtem Amin mit Chloroform aus und krystallisiert aus siedendem Eisessig um.

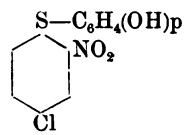
Feine, hellgelbe Nädelchen, unter Zersetzung bei 210° schmelzend, schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1300 g gaben 0,0942 AgCl und 0,1554 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_7O_4N_3S_2Cl_2$	Gef.
Cl	18,08	17,93
S	16,35	16,42

Einwirkung von Phenolen auf das Chlorid.

p-Chlor-o-nitro-p'-oxydiphenylsulfid,



,

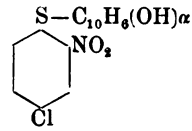
4 g Chlorid wurden mit 2 g Phenol so lange im Ölbad auf 110° erhitzt, als noch Salzsäure entweicht, die Masse nach dem Erkalten in Alkohol gelöst und das Produkt mit Wasser ausgefällt. Es scheidet sich ölig ab, wird aber beim Anreiben mit Benzin fest und kann dann aus Benzol-Benzin umkrystallisiert werden.

Gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 130°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Benzin. In verdünntem Alkali löst es sich mit roter Farbe, auf Zusatz von konz. Alkali scheiden sich die Salze aus.

0,1230 g gaben 0,0634 AgCl und 0,1042 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_8O_3NSCl$	Gef.
Cl	12,60	12,75
S	11,39	11,63

Digitized by Google

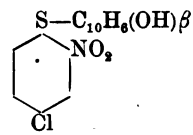
p-Chlor-o-nitrophenyl-α-naphtholsulfid, 

5 g Chlorid werden mit 3,5 g α-Naphthol in 50 ccm Äther gelöst, die Lösung 24 Stunden stehen gelassen und dann der Äther verdunstet. Der ölige Rückstand wird mit Eisessig angerieben, auf Ton abgepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Kleine gelbe, glänzende Tafeln vom Schmelzp. 154 bis 155°, ziemlich löslich in Benzol und in Eisessig, weniger in Alkohol und in Benzin. Verdünntes Alkali löst mit braunroter Farbe, konz. Alkali scheidet die Salze aus.

0,1962 g gaben 0,0828 AgCl und 0,1420 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_3NSCl$	Gef.
Cl	10,62	10,46
S	9,67	9,94

p-Chlor-o-nitrophenyl-β-naphtholsulfid, 

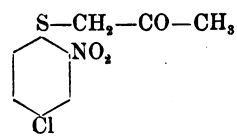
Man verfährt wie bei der Darstellung des α-Naphtholsulfids.

Glänzende orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 185°, leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Verdünntes Alkali löst mit braunroter Farbe.

0,1271 g gaben 0,0552 AgCl und 0,0912 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_3NSCl$	Gef.
Cl	10,62	10,74
S	9,67	9,85

Einwirkung von Ketonen auf das Chlorid.

p-Chlor-o-nitrophenylsulfidaceton, 

Digitized by Google

10 g Chlorid werden mit 20 ccm Aceton so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachläßt. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des entstandenen Sulfids aus, man läßt das überschüssige Aceton abdunsten, preßt den Rückstand auf Ton ab und krystallisiert aus Alkohol um. Die Ausbeute ist gut.

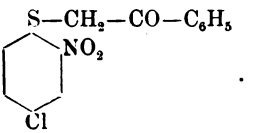
Gelbe, glänzende Blättchen oder breite Nadeln vom Schmelzp. 114—115°, leicht löslich in Benzol und in Eisessig, weniger in Alkohol.

0,1296 g gaben 0,0752 AgCl und 0,1250 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_8O_3NSCl$	Gef.
Cl	14,44	14,36
S	13,06	13,25

In kaltem Alkali ist das *Sulfidaceton* unlöslich, beim Erwärmen tritt Bräunung und Zersetzung ein, alkoholisches Alkali löst mit braunvioletter Farbe unter teilweiser Zersetzung. Zinnchlorür reduziert zu einem Thiazinderivat.

p-Chlor-o-nitrophenylsulfidacetophenon,



Man erhitzt gleiche Teile Schwefelchlorid und Acetophenon so lange auf dem Wasserbad, bis die Entwicklung von Salzsäure nachläßt und das Gemisch zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Alkohol gut verrieben, abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Das so erhaltene Produkt ist zur Weiterverarbeitung ausreichend rein, zur völligen Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute ist gut, die Reaktion eine glatt verlaufende.

Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 155°, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol und in Eisessig.

0,1090 g gaben 0,0514 AgCl und 0,0847 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3NSCl$	Gef.
Cl	11,53	11,66
S	10,47	10,67

Digitized by Google

Durch Oxydationsmittel wie Perhydrol oder Chromsäure läßt sich das *Sulfid* in das zugehörige *Sulfoxyd* überführen, ein *Sulfon* entsteht nicht, auch nicht bei der Oxydation mit Salpetersäure. Hier erhält man merkwürdigerweise das *Disulfid* (Formel II), die Seitenkette wird fortoxydiert. Verdünntes Alkali (n) wirkt in der Kälte nicht auf das *Acetophenonsulfid* ein, beim Erwärmen findet Bräunung, teilweise Lösung und Zersetzung statt, alkoholisches Alkali löst mit braunvioletter Farbe unter Zersetzung. Zinnchlorür reduziert das *Sulfid* zu dem unten beschriebenen *Thiazinderivat.*

Verhalten gegen Salpetersäure, Umwandlung in das Disulfid. Man löst 2 g des Acetophenonsulfids in 20 ccm Eisessig heiß auf und setzt 1 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), verdünnt mit 1 ccm Eisessig tropfenweise zu. Die Oxydation tritt sofort ein und braune Dämpfe entwickeln sich; man kocht kurz auf und läßt erkalten. Es krystallisieren gelbe Nadeln aus, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe, glänzende Tafeln vom Schmelzp. 213° geben.

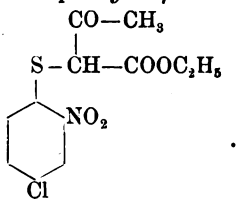
0,1370 g gaben 0,1054 AgCl und 0,1688 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_6O_4N_2S_2Cl_2$	Gef.
Cl	18,81	19,03
S	17,01	16,93

Die so erhaltene Verbindung stimmt in allem, auch in den Umsetztungen, mit dem *Disulfid* überein.

Die Oxydationslauge riecht stark nach Bittermandelöl, mit Wasser gibt sie harzige Abscheidungen, aus denen mit Eisessig kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 195°, anscheinend unreines Disulfid, in geringer Menge abgeschieden werden konnten.

p-Chlor-o-nitrophenylsulfidacetessigester,



Digitized by Google

Man erwärmt das Schwefelchlorid mit der doppelten Menge Acetessigester so lange auf dem Wasserbade, als noch Entwicklung von Salzsäure stattfindet, läßt erkalten, saugt den Krystallbrei ab, wäscht mit Alkohol nach und krystallisiert aus Eisessig um.[1])

Zur Darstellung aus Kupferacetessigester löst man das Schwefelchlorid in ausreichend Äther und setzt die Kupferverbindung im Überschuß zu. Die Reaktion tritt unter Erwärmung rasch ein; man läßt unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen, filtriert die Ätherlösung ab und kocht den Rückstand mit Benzol aus, läßt Äther und Benzol verdunsten und krystallisiert aus Eisessig um.

Hellgelbe, glänzende, schiefwinkelige Tafeln; der Schmelzpunkt liegt bei 129—130°, über 170° tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. In Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, viel leichter löst sie sich in Benzol und in Eisessig.

0,1389 g gaben 0,0622 AgCl und 0,1011 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_5NSCl$	Gef.
Cl	11,16	11,08
S	10,10	9,99

In Alkali löst sich das *Acetessigestersulfid* langsam mit braunroter Farbe, rascher bei Gegenwart von Alkohol; Säuren scheiden aus diesen Lösungen das unveränderte Sulfid ab. Beim Kochen mit Alkali tritt unter Abscheidung brauner Produkte Zersetzung ein. Zinnchlorür reduziert zu einem roten *Thiazinderivat.*

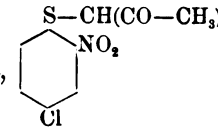
Von Wasserstoffsuperoxyd wird das *Sulfid* zum *Sulfoxyd* oxydiert, das *Sulfon* konnte auch hier nicht erhalten werden; Oxydation mit Salpetersäure führt, wie bei dem *Acetophenonsulfid*, Bildung von *Disulfid* herbei.

Verhalten gegen Salpetersäure. Man verfährt in der beim *Acetophenonsulfid* angegebenen Weise. Das abge-

[1]) In geringer Menge haben wir hierbei ein Nebenprodukt erhalten, das nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften nur das *Acetonderivat* sein kann.

Digitized by Google

schiedene und aus Eisessig umkrystallisierte Produkt schmolz bei 211—212°, es war identisch mit dem *Disulfid*. Aus der Salpetersäurelauge schieden sich auf Zusatz von Wasser gelbe, amorphe Flocken ab, die nicht näher untersucht sind.

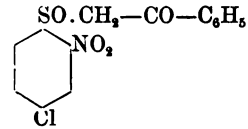
p-Chlor-o-nitrophenylsulfidacetylaceton, 

Man erhitzt das Schwefelchlorid mit 2 Tln. Acetylaceton so lange auf dem Wasserbad, als noch Salzsäure entweicht, läßt erkalten, preßt den Krystallbrei ab und krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol um. Aus 1 g wurde 1,2 g erhalten. Leuchtend gelbe, große, dicke Nadeln vom Schmelzp. 116—117°; in Eisessig und Benzol leicht löslich, weniger in Alkohol.

0,1643 g gaben 0,1299 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4NClS$	Gef.
S	11,15	10,86

In Alkali löst sich das Sulfid mit orangeroter Farbe, das Natriumsalz bildet rote Nadeln, in wenig Wasser löst es sich unverändert, durch viel Wasser wird es zersetzt. Zinnchlorür reduziert zu einem roten Thiazin.

p-Chlor-o-nitrophenylsulfoxydacetophenon, 

1 Tl. Acetophenonsulfid wird mit 10 Tln. Eisessig und 1 Tl. Perhydrol so lange im Wasserbad erhitzt, bis Lösung eingetreten ist, die bräunliche Lösung nach dem Erkalten mit Wasser gefällt und das Ausgeschiedene aus Alkohol umkrystallisiert. Auch in der Kälte geht die Oxydation vor sich, man läßt die obige Mischung unter häufigem Schütteln etwa 24 Stunden stehen, die Um-

Digitized by Google

wandlung ist dann meistens beendigt und das körnige Sulfid in Nadeln übergegangen.

An Stelle von Perhydrol kann auch eine konz. Lösung von Chromsäure angewendet werden, die man vorsichtig der heißen Eisessiglösung zusetzt; die Einwirkung ist heftig und das Sulfid geht in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Sulfoxyd harzig ab; mit Methylalkohol angerieben, wird es krystallinisch und kann dann leicht weiter gereinigt werden.

Das *Sulfoxyd* bildet hellgelbe, leichte Nadeln vom Schmelzp. 144°; es ist leicht löslich in Benzol und in Eisessig, schwer in Alkohol.

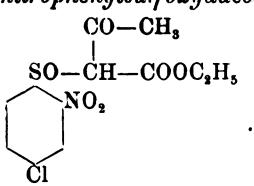
0,1670 g gaben 0,0750 AgCl und 0,1236 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_4NSCl$	Gef.
Cl	10,96	11,11
S	9,91	10,17

Beim Erwärmen mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung wird Jod frei und das *Sulfid* bildet sich zurück; erhitzt man mit Bromwasserstoff-Eisessig, so tritt kein freies Brom auf, eine Einwirkung findet aber statt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle ab, die zwischen 160° und 170° schmelzen; untersucht sind sie noch nicht.

Bei kräftiger Reduktion — Zinnchlorür in Eisessiglösung — gibt das *Sulfoxyd* das gleiche Thiazinderivat wie das *Sulfid* (vgl. unten).

p-Chlor-o-nitrophenylsulfoxydacetessigester,



Die Oxydation des Sulfids zum Sulfoxyd gelingt mit Perhydrol sowohl in der Wärme, wie auch in der Kälte. Man verfährt in der bei dem Acetophenonsulfoxyd angegebenen Weise, fällt, wenn alles Sulfid in

Digitized by Google

Lösung gegangen ist, mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol um.

Gelbliche, derbe Tafeln vom Schmelzp. 111°, leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

0,2206 g gaben 0,0956 AgCl und 0,1582 $BaSO_4$.

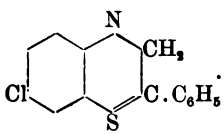
	Ber. für $C_{12}H_{12}O_6NSCl$	Gef.
Cl	10,63	10,72
S	9,61	9,85

Aus Jodwasserstoff macht das *Sulfoxyd* unter Rückbildung des Sulfids Jod frei; beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig tritt kein freies Brom auf, es findet aber Einwirkung statt, doch ist die Reaktion nicht weiter untersucht. Zinnchlorür-Eisessig reduziert das *Sulfoxyd* zu dem unten beschriebenen *Thiazinderivat;* als Zwischenprodukt entsteht *Sulfid.*

Überführung des Acetophenon- und des Acetessigestersulfids in Derivate des Benzo-p-thiazins.

Wir haben uns vorläufig mit der Umwandlung dieser beiden Verbindungen begnügt; es kann aber wohl keinem Zweifel unterliegen, daß alle *Nitrosulfidketone* des Benzols, welche NO_2 und den Ketosulfidrest in Orthostellung enthalten, bei kräftiger Reduktion in *Benzo-p-thiazinderivate* übergehen werden.

6-Chlor-3-phenylbenzo-p-thiazin,



Man trägt 10 g Chlornitrophenylsulfidacetophenon in 100 ccm Zinnchlorür-Eisessig[1]) ein und erhitzt das Gemisch unter häufigem Umrühren im Wasserbad. Die Reduktion tritt rasch ein, das Sulfid geht mit dunkelroter Farbe in Lösung und ein Zinndoppelsalz scheidet sich

[1]) Zur Herstellung der Lösung übergießt man 1 Tl. krystallisiertes Zinnchlorür mit 2 Tln. Eisessig und leitet bis zur Sättigung Salzsäuregas ein.

Digitized by Google

in schön orangeroten Nadeln ab. Ist alles Sulfid verschwunden, so läßt man erkalten, saugt nach einigen Stunden ab und wäscht mit Eisessig aus. Ausbeute 12 g.

Das *Zinndoppelsalz*[1]) entspricht der Formel:

$$SnCl_4(C_{14}H_{10}NSCl.HCl)_2;$$

es erleidet leicht hydrolytische Spaltung, in der Kälte tritt diese langsam ein, rasch beim Erhitzen: Zinnhydroxyd scheidet sich, gemischt mit der geschmolzenen Base, in Flocken aus und die Lösung reagiert stark sauer. In viel siedendem Alkohol löst sich das Doppelsalz auf, beim Erkalten scheidet es sich in kleinen Tafeln wieder aus; erhitzt man längere Zeit, so tritt auch hier Spaltung ein, das Thiazin scheidet sich in Form des hochschmelzenden Umwandlungsproduktes aus.

Um das *Chlorbenzophenylthiazin* aus dem Zinndoppelsalz darzustellen, wird dieses mit 5 Tln. Äther übergossen, 10 Tle. 2n-Alkali zugesetzt und nun so lange geschüttelt, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Die Ätherlösung färbt sich gelb, sie wird von der alkalischen Zinnlösung getrennt und diese noch zweimal mit wenig Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen werden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert, das *Thiazin* bleibt als gelbes Öl zurück; beim Übergießen mit Methylalkohol wird es fest und läßt sich dann aus Methylalkohol umkrystallisieren.

Das *6-Chlorbenzo-3-phenyl-p-thiazin* krystallisiert in blaßgelben, glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 64°, in Äther und Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Benzol, Eisessig und in Methylalkohol.[2])

---

[1]) 0,5310 g gaben 0,0901 SnO_2; berechnet für obige Formel 13,95 Sn, gef. 13,37 Sn. Löst man das Salz in Alkali, säuert mit Salzsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich gelbes *Zinnsulfid* aus; es liegt also ein Zinnchloriddoppelsalz vor.

[2]) Das *6-Chlorbenzo-3-phenyl-p-thiazin* entsteht auch bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf *4-Chlor-2-aminophenylmercaptan*; eine Bildungsweise, aus der ohne weiteres die Richtigkeit der gegebenen Formel folgt. Man bringt beide Verbindungen

Digitized by Google

I. 0,2124 g gaben 0,5043 CO_2 und 0,0772 H_2O.
II. 0,1790 g „ 0,0982 AgCl „ 0,1638 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{10}NSCl$	Gef. I	Gef. II
C	64,72	64,75	—
H	3,85	4,06	—
Cl	13,66	—	13,57
S	12,33	—	12,57

Beim Aufbewahren gehen im Verlauf weniger Tage die glänzenden Tafeln in ein unscheinbares Pulver über, das bei 200—202° schmilzt. Es ist nicht einheitlich, sondern besteht aus 2 Körpern, einem bei 178° schmelzenden und einem, der in reinem Zustand bei 241° schmilzt. Auch im gelösten Zustand treten diese Veränderungen ein, je nach dem Lösnngsmittel bildet sich der eine oder andere Körper (vgl. auch die Einleitung).

Das *6-Chlorbenzo-3-phenyl-p-thiazin* hat schwach basische Eigenschaften, die Salze sind orange oder rot gefärbt; sie werden durch Wasser leicht zersetzt. Das *salzsaure Salz* scheidet sich als krystallinischer orangegelber Niederschlag aus, wenn in die ätherische Lösung des Thiazinderivats (1 g in 20 ccm Äther) Salzsäure eingeleitet wird. Man filtriert, wäscht mit Äther aus und trocknet an der Luft.

0,1608 g gaben 0,1571 AgCl und 0,1298 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{10}NSCl, HCl$	Gef.
Cl	23,96	24,17
S	10,83	11,09

---

in ätherischer Lösung zusammen und läßt in der Kälte stehen. Das Thiazin scheidet sich als *bromwasserstoffsaures Salz* aus, welches, mit Äther übergossen, durch Alkali zersetzt wird. Die Darstellung von *Benzothiazin* aus *Bromacetophenon* und *o-Aminophenylmercaptan* ist bereits von Unger und Graff (Ber. 30, 609, 2396) versucht worden; augenscheinlich ist ihr erstes Produkt, das sie zunächst nicht reinigen konnten, das bromwasserstoffsaure Salz gewesen und später haben sie ein hochschmelzendes Umwandlungsprodukt (233°) erhalten. Nach vorläufigen Versuchen von F. Farr schmilzt das aus *o-Nitrophenylsulfidacetophenon* dargestellte *Benzo-p-thiazin* bei 48°.

Th. Zincke.

Digitized by Google

Das *salzsaure Salz* enthält noch die unveränderte Base; mit Alkali und Äther geschüttelt, geht es vollständig in Lösung und der Äther hinterläßt beim Verdunsten das bei 64° schmelzende Thiazinderivat.

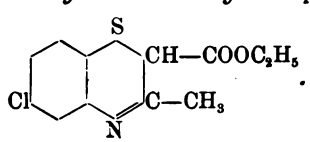
Durch Kochen mit viel Methylalkohol kann das Salz in Lösung gebracht werden; beim Erkalten scheidet sich ein Gemisch von braunrotem salzsaurem Salz und dem oben erwähnten hochschmelzenden Umwandlungsprodukt ab; längeres Kochen mit Methylalkohol führt vollständige Umsetzung herbei.

Löst man 1 g der Base in 20 ccm warmem Methylalkohol und setzt nach dem Erkalten 5 ccm mit Salzsäure gesättigten Methylalkohol zu, so scheidet sich nach einiger Zeit das *salzsaure Salz* in braunroten Krystallnadeln ab. Beim Stehen in der Lösung werden diese Krystalle von der Oberfläche aus gelb; die Umwandlung geht aber nur langsam weiter, ein Teil des salzsauren Salzes bleibt unverändert, auch wenn neuer Methylalkohol angewendet wird. Das gelbe Produkt, durch Abschlämmen und Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt, schmolz bei 241°.

Das *schwefelsaure Salz* erhält man, wenn man das Thiazin in konzentrierter Schwefelsäure löst und vorsichtig Wasser zusetzt; es scheiden sich orangegelbe Nädelchen aus.

Das *salpetersaure Salz* scheidet sich in orangegelben Nadeln aus, wenn die methylalkoholische Lösung des Thiazins mit Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) versetzt wird. Bei längerem Stehen in der Lösung werden die Krystalle von der Oberfläche aus gelb, es entsteht das hochschmelzende Umwandlungsprodukt.

6-Chlor-3-methyl-2-carbäthoxybenzo-p-thiazin,



Digitized by Google

10 g Chlornitrophenylsulfidacetessigester werden mit 100 ccm der Zinnchlorür-Eisessiglösung so lange im Wasserbad erwärmt, bis vollständige Lösung und Reduktion eingetreten ist. Die Lösung wird erkalten gelassen, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Thiazin abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist gut.

Die Thiazinverbindung bildet glänzende, orangerote Tafeln oder dicke Nadeln vom Schmelzp. 177—178°; in Äther ist sie ziemlich löslich, schwer löst sie sich in Alkohol und in Eisessig.

I. 0,2372 g gaben 0,4622 CO_2 und 0,0986 H_2O.
II. 0,1820 g „ 0,0969 AgCl „ 0,1567 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_2NSCl$	Gef. I	Gef. II
C	53,40	53,14	—
H	4,48	4,65	—
Cl	13,15	—	13,17
S	11,90	—	11,83

Die Verbindung zeigt keine basischen Eigenschaften, gibt aber beim Lösen in warmem Zinnchlorür-Eisessig ein Doppelsalz, welches sich in fast farblosen Kryställchen abscheidet; von Wasser wird es sofort zersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure löst das *Thiazin* beim Erwärmen mit dunkelroter Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet es sich wieder unverändert aus. Wäßriges und schwach alkoholisches Alkali lösen das *Thiazin* nicht, beim Kochen mit Alkohol und 2n-Natronlauge (2 : 1) geht es mit orangeroter Farbe in Lösung, die bei längerem Kochen in Gelb umschlägt; es ist Zersetzung eingetreten, aber eine einfache Verseifung hat sich nicht erreichen lassen.

(Geschlossen den 5. Juli 1918.)

Digitized by Google

Leipzig, den 15. Oktober 1918.

Die Schriftleitung von Liebig's Annalen geht von Band 418 an in die Hände von Herrn

Prof. Dr. Wilhelm Wislicenus

über. Es wird daher ersucht, Beiträge von jetzt ab an dessen Adresse, Tübingen, Wilhelmstraße 31, einsenden zu wollen.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über Anilidochinone;

von *Hermann Suida* und *Wilhelm Suida.*

(Mitteilung aus dem Laboratorium für chem. Technologie org. Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien.)

(Eingelaufen am 7. Oktober 1917.)

Vor längerer Zeit hat der eine von uns[1]) über die Einwirkung der einfachen Chinone auf Eiweißkörper, besonders auf Wolle, mitgeteilt. Bei diesen Versuchen ergab sich, daß nur Chinone mit mindestens einer unberührten —CO—CH=CH—CO—-Gruppierung imstande sind, beständige, gefärbte Verbindungen mit dem Substrat einzugehen.

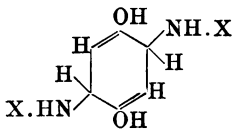
Hierdurch wurden wir veranlaßt, das Verhalten der Chinone gegen einfache, aromatische Basen unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen näher zu untersuchen und wir teilen die bisherigen Ergebnisse dieser Versuche, welche noch nicht abgeschlossen sind, mit. Mit Rücksicht auf praktische Anwendungen konnten diese Versuche, welche zum größten Teile vor Kriegsbeginn durchgeführt wurden, erst jetzt veröffentlicht werden.

Die oben genannten Bedingungen sind: Reaktion in wäßriger, schwach saurer Lösung, gelinde Temperatur und normaler Druck. So zahlreich auch die Versuche und Veröffentlichungen über die Wechselwirkung zwischen Anilinen und Chinonen sind, ist uns aufgefallen, daß die dargestellten Anilidochinone eine recht unzusammenhängende und nicht einheitlich charakterisierte Reihe von Verbindungen darstellen. Auch schien uns das viel-

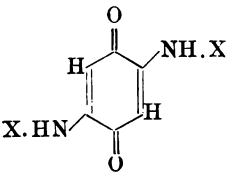
[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **85**, 317f. (1913); vgl. auch Ehrlich und Herter, Zeitschr. f. physiol. Chem. **41**, 379 (1904); bzgl. Eiweißspaltungsprodukte: E. Fischer und H. Schrader, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 525 (1910); W. Siegmund, Journ. prakt. Chem. **82**, 409 (1910).

Digitized by Google

fach aufgestellte Axiom[1]), Anilidbildung erfolge stets durch Übergang der Additionsverbindungen vom Typus



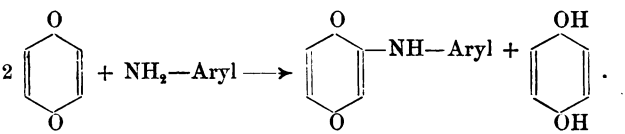
zu Dianilidochinonen vom Typus



unter Aboxydation von vier Atomen Wasserstoff durch zwei weitere Chinonmoleküle, schon nach Durchsicht des vorhandenen Versuchsmaterials nicht immer stichhaltig.

Außerdem ergaben schon die ersten Versuche in dieser Richtung[2]), daß — wenigstens bei trägeren Komponenten — die Reaktion erkennbar über die Monoanilide läuft.

Nun haben wir auch die einfachsten und zugleich reaktionsfähigsten Komponenten auf direktem Wege zu Monoanilidochinonen vereinigt und gefunden, daß sich diese glatt bilden nach der Gleichung:



R. Willstätter und R. Majima[3]) haben die einfachste Verbindung dieser Art, das *Anilinochinon* aus dem Dianilidochinon durch reduktive Spaltung und folgende Oxydation des entstandenen Anilinohydrochinons erhalten.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen über das Verhalten der Chinone gegen Eiweißkörper mußte

---

[1]) Vgl.: „Die Methoden der org. Chemie" von Th. Weyl, Leipzig 1911, S. 948 u. 1000; „Über Chinone und chinoide Verbindungen" von J. Schmidt, Stuttgart 1907.

[2]) Vgl. die Dissertation des Herrn O. Suchanek, a. a. O.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2588—93 (1910).

Digitized by Google

nur das *Benzochinon* befähigt sein, gleichzeitig echte *Mono-* und *Dianilidochinone* zu bilden, während *Toluchinon* und *Naphthochinon* nur Monoanilide, dagegen *symm.-Xylochinon gar keine Anilide* bilden konnte.[1])

Bei Naphthochinonen sind allerdings sogenannte Dianilide beschrieben worden[2]), doch sind dies Verbindungen anderer Art, welche auf Kosten des Chinonsauerstoffes zustande kommen und daher eher als Anile zu bezeichnen wären.

Im Widerspruch hiermit steht die Beobachtung von Th. Zincke[3]), der auch bei *Toluchinon* und *Xylochinon* Dianilide erhalten hat. Unsere Versuche haben ergeben, daß bei analoger Behandlung wie beim Benzochinon die oben aufgestellte Regel zu gelten hat und daß offenbar erst bei andauernder und forcierter Einwirkung Toluchinon ein zweites Basenmolekül aufnimmt und symm.-Xylochinon mit Basen unter Anilidbildung überhaupt nicht zu reagieren scheint.

Mit sekundären Aminen ist bisher wenig gearbeitet worden.[4])

Unsere Untersuchungen beschäftigten sich zunächst mit dem Benzochinon und seinen Homologen. Einige Versuche mit Naphthochinonen wurden — allerdings unter anderen Voraussetzungen — in den Dissertationen der Herren R. Hauschka und E. Grossmann durchgeführt.[5])

Zuletzt möchten wir noch erwähnen, daß die Fähigkeit der Gruppe —CO—C$\overset{*}{H}$=CH—CO—, an der mit (*)

[1]) Das eben Gesagte wurde bzgl. der aromatischen Aminosäuren schon in der Dissertation des Herrn O. Suchanek ausgedrückt; vgl. Journ. prakt. Chem. **90**, 467 (1914).

[2]) A. Plagemann, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 484 (1882).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1558 (1883).

[4]) A. Plagemann, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 484 (1882), Rk. zwischen β-Naphthochinon und Dimethylamin; R. Möhlau und A. Redlich, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3616 (1911), Bismethylanilinochinon, $C_{20}H_{18}O_2N_2$.

[5]) R. Hauschka, Journ. prakt. Chem. **90**, 447 (1914); E. Grossmann, Journ. prakt. Chem. **92**, 370 (1915).

Digitized by Google

bezeichneten Stelle mit Anilinen unter Bildung der Verbindungsgruppe

$$-CO-C\begin{matrix}NH.X\\ \diagdown\\ CH-CO-\end{matrix}$$

zu reagieren, einzig den eigenartigen Verhältnissen im Benzolkern entspringt. Denn die genannte Gruppe reagiert in anderer Zusammenstellung als im Benzolkern *nicht* in analoger Weise. Als Beispiele hierfür diene die Feststellung, daß Malein-, Fumarsäure, deren Ester, sowie das cis- und trans-Dibenzoyläthylen mit Anilinen nicht wie die Chinone reagieren.

Polychlorchinone und Polyoxychinone reagieren wohl unter Bildung von echten Anilidochinonen, doch beruht der Vorgang hier auf einer doppelten Umsetzung, beziehungsweise auf einer Kondensation. Er unterscheidet sich somit wesentlich von dem vorher beschriebenen Oxydationsprozeß. Dieser ist entschieden der bevorzugte, da bei den einfach substituierten Chlor- bzw. Oxychinonen die erste Anilidbildung ohne Abspaltung von Chlorwasserstoff bzw. Wasser erfolgt.

Aus unseren Versuchen mit primären und sekundären Anilinen konnten wir folgendes entnehmen:

I. *Benzochinon* liefert in *wäßriger, schwach essigsaurer* Lösung mit allen noch ausgesprochen basischen *primären* und *sekundären* Anilinen Anilidochinone: und zwar — mit wenigen Ausnahmen — *vorwiegend*, teilweise *ausschließlich* die einfachen Monoanilidochinone. In dem Maße, als durch Eintritt von sauren Gruppen in die Anilinbasen deren basischer Charakter geschwächt wird, kommt die Reaktion zum Stillstand. Dementsprechend geben die stärksten Basen (Anilin und Homologe, Diamine usw.) Mono- und Dianilide gleichzeitig, die schwächeren (sekundäre Aniline, Nitraniline) nur Monoanilide, die schwächsten sind in Wasser überhaupt nicht mehr zur Reaktion zu bringen. Die Bruttoreaktionen:

1. $2C_6H_4O_2 + XY:NH \rightarrow C_6H_3O_2.N:XY + C_6H_6O_2$
2. $3C_6H_4O_2 + 2XY:NH \rightarrow C_6H_2O_2.(N:XY)_2 + 2C_6H_6O_2$

Digitized by Google

verlaufen gleichzeitig, oder 1. erfolgt allein und dann auch nahezu quantitativ. In einzelnen Fällen lassen sich als Zwischenstufen die Additionsverbindungen feststellen.

Die erhaltenen primären Monoanilide sind äußerst reaktionsfähige, tiefgefärbte Verbindungen. Die Intensität ihrer Lösungsfarbe übersteigt die der Dianilide um ein Vielfaches.

Die sekundären Monoanilide bilden eine neue Reihe von besonderer Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit.

Toluchinon gibt unter gleichen Bedingungen *nur* Monoanilide, *symm.-Xylochinon keine* Verbindung.

II. Ganz anders liegen die Verhältnisse in *alkoholischen* Lösungen. Hier bildet *Benzochinon nur* Dianilide. Monoanilide finden sich in den Mutterlaugen nur dann vor, wenn die Basenkomponente durch Eintritt von sauren Gruppen in ihren Eigenschaften geschwächt ist. *Toluchinon* und *Naphthochinon* geben auch hier *nur* Monoanilide, *symm.-Xylochinon* keine Verbindung.

Danach hat es den Anschein, als ob jede Dianilidbildung stufenweise über die Monoanilide führen würde, welche in wäßriger Lösung ausgeschieden werden und sich so der weiteren Reaktion entziehen. In Alkohol sind die Monoanilide spielend löslich, weshalb die Reaktion in diesem Lösungsmittel in der Regel sofort weiterläuft.

III. Durch Anwendung von Eisessiglösungen in jenen Fällen, wo durch die Schwäche der Base in Alkohol keine genügende Reaktionstemperatur erreicht werden kann, oder durch Weglassen des Lösungsmittels (trockne Methode) ist es möglich, die Reaktion der Chinone mit Aminen so allgemein zu gestalten, daß man mit Fug und Recht von einer Kuppelung sprechen kann. Je nach Wahl des Lösungsmittels, der Temperatur, usw. hat man es in der Hand, das Chinon nur *einmal* oder *zweimal* kuppeln zu lassen.

Dementsprechend können die Monoanilide, soweit sie noch eine freie —CO—CH=CH—CO— Gruppe be-

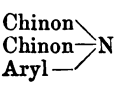
Digitized by Google

sitzen, neuerdings auch mit einer von der schon einmal eingetretenen verschiedenen Base kuppeln, wodurch beliebig gemischte Anilidochinone entstehen. Die Reaktion geht hier so vor sich, daß 1 Mol. Monoanilidochinon für Oxydationszwecke verbraucht wird:

$$2C_6H_3O_2.N:XY + NH:Z_IZ_{II} \rightarrow C_6H_2O_2\begin{matrix}N:XY\\N:Z_IZ_{II}\end{matrix} + C_6H_5O_2.N:XY.$$

Jedoch übernimmt hin und wieder der Luftsauerstoff die Rolle des Oxydationsmittels.

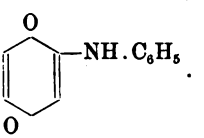
IV. Verschiedene Beobachtungen zeigen, daß *primäre* Aniline, welche schon einmal mit Chinon gekuppelt haben, ohne weiteres auch ein zweitesmal mit Chinon kuppeln, wenn die Gruppe $-CO-C=CH-CO-$ noch genügend $\diagdown NH.X$ basische Natur besitzt. Es entstehen dann eigentümliche *Triphenylaminabkömmlinge:*



Wir haben ein solches zuerst bei der Kuppelung von 4 Mol. Monomethylanilidochinon mit 1 Mol. Paraphenylendiamin erhalten.

I. Verbindungen von primären Anilinen mit Chinon.

2-Phenylamino-1, 4-benzochinon (Anilinochinon)[1]),



Wird eine 1 prozentige, wäßrige Benzochinonlösung mit einer Lösung von Anilinacetat in wenig Wasser kalt vereinigt, so entsteht sofort eine tief karminrote Ausscheidung, während der Chinongeruch verschwindet.

4 g Benzochinon und 1,72 g Anilin (2:1 Mol) gaben nach dreistündigem Digerieren in der Kälte 3,6 g dunkel-

[1]) Vgl. R. Willstätter und R. Majima.

Digitized by Google

rotbraune, krystallisierte Ausscheidung. Dieselbe bestand zum größten Teil aus Anilinochinon, welches durch heißes Ligroin in Lösung gebracht wurde und aus der Lösung in goldbraunen Nädelchen krystallisierte. Der in Ligroin unlösliche Anteil bestand aus gewöhnlichem Dianilidochinon.

Anilinochinon zeigt die von Willstätter angegebenen Eigenschaften (Schmelzp. 119—120°).

0,2092 g gaben 0,5571 CO_2 und 0,0885 H_2O.
0,2140 g „ 12,5 ccm Stickgas bei 17° u. 756,6 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_9O_2N$	Gef.
C	72,33	72,63
H	4,55	4,70
N	7,04	6,85

Die Chinonbestimmung mit Titanchlorür ergab:

Ber. für Benzochinon ($C_6H_4O_2$)	Gef.	
54,3	53,44	53,00

Die Zahlen waren anfangs für Chinon noch niedriger. Bei Verfolgung der Unstimmigkeit ergab sich, daß schon die geringe Menge Salzsäure, welche bei der Titration durch die salzsaure Titanchlorürlösung zur alkoholischen Lösung des Anilids kommt, Polymerisation und Selbstreduktion bewirkt. Dieselbe Folge hat das Umkrystallisieren des Monoanilids aus siedender Ligroinlösung. Man ist genötigt, bei möglichst tiefer Temperatur umzulösen, um vollständig reine Substanz zu erhalten. Um verläßliche Werte bei der Titration zu erhalten, muß rasch und in großer Verdünnung titriert werden. Die Versuche ergaben bei einer Konzentration von 0,1 g Anilid in 200 ccm 95 prozentigem Alkohol befriedigende Werte. Insofern das Anilid noch in Lösung gehalten werden kann, ist eine geringe Verdünnung mit Wasser oft von Vorteil für die Erkennung des Endpunktes der Titration. Das Gesagte gilt auch für die Titration der weiter unten beschriebenen Anilide, bei welcher oft mit Vorteil Me-

Digitized by Google

thylenblau als Indikator verwendet wurde. Wir haben unsere Titer stets auf Gramme des im Anilid enthaltenen Chinons gestellt. Bezüglich der Methode verweisen wir im übrigen auf die Arbeiten von Knecht und Hibbert[1]), W. Siegmund[2]) und H. Salvaterra.[3])

Willstätter und Majima beobachteten beim Oxydieren des Anilinohydrochinons in saurer Lösung das Auftreten von schwarzen Flocken. Diese sind polymerisiertes Anilinochinon. Diesbezüglich verweisen wir auf die nachfolgende Mitteilung über die Polymerisationserscheinungen der einfachen Monoanilidochinone von H. Suida.

Das Anilinochinon gibt mit Anilin sofort Dianilidochinon, wie schon Willstätter beobachtete. Ebenso vereinigt es sich mit allen anderen Basen glatt zu gemischten Dianiliden. Wir haben das

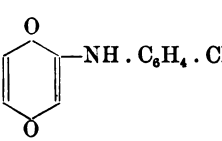
2-α-Naphthylamino-5-phenylamino-1, 4-benzochinon

durch Verreiben von 2 Mol Anilinochinon mit 1 Mol α-Naphthylamin unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol hergestellt. Die Ausbeute ist quantitativ (1 Mol.). Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, ist es ein ockergelbbraunes Pulver vom Schmelzp. 278—280°.

0,1785 g gaben 0,5071 CO_2 und 0,0746 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	77,91	77,43
H	4,74	4,65

2-p-Chlorphenylamino-1,4-benzochinon,

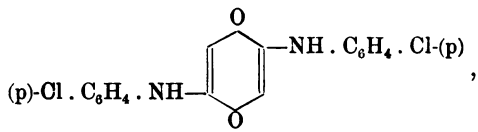


,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3319 (1905).
[2]) Monatshefte für Chemie **33**, X. Heft (1912).
[3]) Monatshefte für Chemie **34**, I. Heft (1913).

Digitized by Google

und 2,5-Di-(p-chlorphenylamino)-1,4-benzochinon,



entstehen bei der Einwirkung von Chinon auf p-Chloranilin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung.

2 g Chinon in 200 ccm Wasser und 1,18 g Chloranilin in 150 ccm Wasser und einigen Tropfen Essigsäure wurden kalt vereinigt. Die sofort beginnende Ausscheidung von dunkelrotbraunen Krystallen war nach 6 Stunden nahezu beendet. (Ausbeute 1,9 g.) Aus dem Filtrat wurde 1 g Hydrochinon isoliert. Die Trennung der Anilidochinone erfolgte durch Benzol, worin das Dianilid schwer löslich ist. Die Benzollösung wurde mit 2 Vol. Ligroin versetzt und das Monoanilid so zur Krystallisation gebracht; sepiabraune Krystalle. Zersetzt sich von etwa 115° aufwärts ohne zu schmelzen.

0,2061 g gaben 0,1252 AgCl.

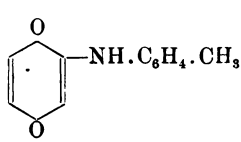
	Ber. für $C_{12}H_8O_2NCl$	Gef.
Cl	15,19	15,03

Der in Benzol schwer lösliche Anteil wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert: Hellbraune Krystalle.

0,1940 g gaben 0,1459 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$	Gef.
Cl	19,77	18,62

2-o-Toluylamino-1,4-benzochinon,



ist schwer erhältlich. Das o-Toluidin zeigte ebenso wie das o-Methyltoluidin (vgl. weiter unten) ein Ausnahmsverhalten gegen Chinon. Hier entsteht auch in wäßriger Lösung vorwiegend das Dianilid. Anwendung eines Chinonüberschusses und Änderung der Konzentration gaben kein besseres Resultat. Läßt man die Chinon-

Digitized by Google

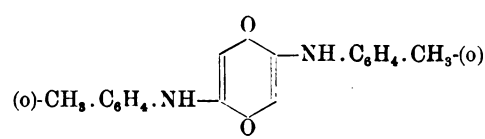
lösung in stark verdünnte o-Toluidinacetatlösung einfließen, so bildet sich überhaupt nur das Dianilid. Das beste Resultat ergab sich, wenn die Acetatlösung der Base in die wäßrige Chinonlösung (Chinon: Base = 2:1 Mol) langsam eingegossen wurde. Der erhaltene rotbraune Niederschlag wurde auf Ton getrocknet und dann mit warmem Ligroin ausgelaugt, aus welchem nach längerem Stehen, eventuell auf Zusatz von etwas Petroläther, das Monoanilid dunkelviolettbraun auskrystallisierte. Sein Schmelzpunkt liegt ganz unscharf zwischen 100—104°.

0,2026 g gaben 12 ccm Stickgas bei 18,5° u. 740,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{11}O_2N$	Gef.
N	6,55	6,76

Der in Ligroin unlösliche Teil besteht aus

2,5-Di-(o-toluylamino)-1,4-benzochinon[1]),



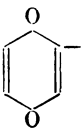
welches aus Benzol oder Chloroform in rostroten Nädelchen (Schmelzp. 250—252°) erhalten wird. Versuche in Alkohol und Wasser zeigten, daß seine Herstellung quantitativ gelingt, wenn man 3 Mol Benzochinon und 2 Mol o-Toluidinacetat in möglichst konzentrierter, wäßriger Lösung kalt zusammenbringt.

0,1049 g gaben 0,2925 CO_2 und 0,0554 H_2O.
0,1050 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 19° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	75,4	76,04
H	5,66	5,85
N	8,8	9,05

[1]) Über die drei isomeren Ditoluidinobenzochinone und ihre Derivate hat Herr Hans Neumann gearbeitet, die diesbezüglichen Analysen sind seinen Versuchen entnommen.

Digitized by Google

2-m-Toluylamino-1,4-benzochinon,  .

In eine Lösung von 6 g Chinon in 600 ccm Wasser wurde eine Lösung von 3 g m-Toluidin in wenig verdünnter Essigsäure eingetragen. Es entstand sofort ein carminroter krystallinischer Niederschlag, der, nach 6 Stunden gesammelt, 7,9 g wog. Nach Auskochen desselben mit Ligroin hinterblieben 1,5 g unlöslicher Rückstand (Dianilid). Aus der Ligroinlösung schied sich das Monoanilid in schönen, dunkelviolettbraunen Krystallen ab. Es hatte jedoch den Anschein, als wäre das Monoanilid teilweise zum entsprechenden Hydrochinon, $C_6H_3(OH)_2 . NH . C_6H_4 . CH_3$, reduziert, wofür auch die Titrationswerte mit Titanchlorür sprachen. Deshalb haben wir, wie bei den weiter unten beschriebenen primären Monoaniliden, das erhaltene Produkt in wenig Alkohol kalt gelöst und in eine $^n/_{25}$-Eisenchloridlösung eingegossen, das ausgeschiedene Anilidochinon dann neuerlich aus Ligroin bei möglichst tiefer Temperatur umkrystallisiert. Umkrystallisieren allein bei höchstens 40° liefert auch reines Anilidochinon, doch ist der Verlust ein entsprechend großer. Der Schmelzpunkt des Körpers läßt sich nicht scharf bestimmen, er liegt zwischen 90—100°. Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein. Die Ausbeute liegt über der berechneten, was sich nur so erklären läßt, daß auch die Reaktion

$$C_6H_4O_2 + C_6H_4 . CH_3 . NH_2 \rightarrow C_6H_3(OH)_2 . NH . C_6H_4 . CH_3$$

neben der Reaktion

$$2\,C_6H_4O_2 + C_6H_4 . CH_3 . NH_2 \rightarrow C_6H_4(OH)_2 + C_6H_3O_2 . NH . C_6H_4 . CH_3$$

verläuft. Diese Beobachtung wurde durch wiederholte Versuche besätigtt, welche stets zu hohe Ausbeuten ergaben.

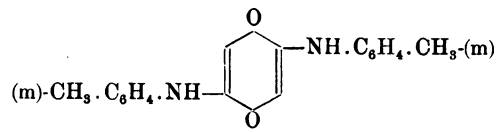
0,1836 g gaben 0,4914 CO_2 und 0,0840 H_2O.
0,1736 g „ 9,9 ccm Stickgas bei 18° und 746 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{18}H_{11}O_2N$	Gef.	
C	73,25	73,10	—
H	5,15	5,09	—
N	6,55	6,57	—
Chinon	50,5	50,49	51,05

Der in Ligroin unlösliche Teil besteht aus

2,5-Di-(m-toluylamino)-1,4-benzochinon
(bearbeitet von H. Neumann),

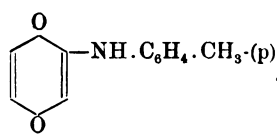


welches in wäßriger Lösung neben dem Monoanilid bis zu 25—50 Proz. der Gesamtausbeute entsteht. Es läßt sich aus Alkohol (Schmelzp. 253—255°) und aus Nitrobenzol (Schmelzp. 256—257°) umkrystallisieren und besteht aus hellcarminroten Nädelchen. Es entsteht in einer Ausbeute von 50 Proz. der theoretischen beim Zusammenbringen von 3 Mol Chinon und 2 Mol m-Toluidin in Alkohol.

0,0782 g gaben 0,2150 CO_2 und 0,0410 H_2O.
0,0664 g „ 5,1 ccm Stickgas bei 18° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	75,44	74,98
H	5,66	5,8
N	8,8	8,6

2-p-Toluylamino-1,4-benzochinon,



Diese Verbindung bildet sich aus den Komponenten in glatter und fast quantitativer Reaktion. Sie wurde deshalb am eingehendsten untersucht und als Type für die primären Monoanilidochinone gekennzeichnet. Alle untersuchten Eigenschaften gelten auch für die anderen einfachen primären Monoanilide.

Digitized by Google

Die Darstellung der Verbindung gelingt fast quantitativ, wenn man 2 Mol Chinon in der 100 fachen Gewichtsmenge Wasser löst und in die auf Zimmertemperatur gehaltene Flüssigkeit eine Lösung von 1 Mol p-Toluidin in etwa der 20 fachen Menge Wasser unter Zusatz von 2 Mol Essigsäure und unter kräftigem Rühren einfließen läßt; die Ausscheidung des Monoanilids beginnt augenblicklich und ist, wenn man für öftere Durchmischung sorgt, in 12 Stunden beendet, was sich an dem vollständigen Verschwinden des Chinongeruches und an dem Farbloswerden der überstehenden Flüssigkeit zu erkennen gibt.

So ergaben: 26 g Chinon mit 13 g p-Toluidin 24,75 g Monoanilid und 13,3 g Hydrochinon (entsprechend 96,5 Proz. Ausbeute); 20 g Chinon mit 10 g p-Toluidin 18,9 g Monoanilid und 19,8 g Hydrochinon (entsprechend 95,5 Proz. Ausbeute).

Das Rohprodukt besteht bis auf einige Zehntel Gramm aus reinem p-Toluylaminobenzochinon.

Wendet man Chinonüberschuß an, so entsteht neben Chinhydron viel Nebenprodukt (vgl. weiter unten), welches sich in erheblicher Menge besonders dann bildet, wenn man die Reaktionstemperatur nahe dem Nullpunkt (2 bis 5°) hält.

Dianilid (Di-p-toluylaminobenzochinon) wurde in allen vorgenannten Fällen nicht aufgefunden.

Um so beachtenswerter ist es, daß das *Di-p-toluylaminobenzochinon* fast ausschließlich entsteht, wenn man bei den oben angeführten Bedingungen die Essigsäure ganz fortläßt, d. h. p-Toluidin in feiner wäßriger Suspension zur wäßrigen Chinonlösung fügt. Neben dem Dianilid findet sich in diesem Falle etwas Nebenprodukt, aber gar kein Monoanilid vor.

Rohes p-Toluidinobenzochinon wird aus Ligroin bei möglichst niedriger Temperatur umgelöst und bildet dann dunkelschwarzviolette, kugelige Nadelaggregate vom Schmelzp. 134—137°. Dieser ist jedoch nur dann scharf

Digitized by Google

zu erhalten, wenn man die Substanz erst bei 134° in das Luftbad bringt; geht man bei tieferen Temperaturen in das Bad ein, so erfolgt nur langsames Sintern und allmähliches Wiedererstarren innerhalb der nächsten 20 Grade. Dieses Sintern ist schon bei 100° zu beobachten und hat seinen Grund in der Polymerisation, welche einen hochschmelzenden Körper liefert.

0,2048 g gaben 0,5466 CO_2 und 0,0934 H_2O.
0,1224 g „ 7 ccm Stickgas bei 18° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_2N$	Gef.
C	73,25	72,80
H	5,15	5,07
N	6,55	6,64

Die Titration der Verbindung ergab unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen nur dann befriedigende Werte, wenn die Verbindung bei niedriger Temperatur aus Ligroin umkrystallisiert worden war.

Ber.	Chinon	50,5					
Gef.	„	50,59	50,85	51,03	50,71	50,81	50,54

Löslichkeit in: Äther sehr leicht, Alkohol zerfließend, Petroläther schwer löslich, Wasser nicht löslich; in verdünnter Essigsäure löst sich die Verbindung in der Hitze auf, um sofort wieder verändert auszufallen (Polymerisation).

Konzentrierte Essigsäure und Mineralsäuren in geringen Mengen polymerisieren sofort, teilweise schon in der Kälte.[1])

Ätzalkalien rufen auch in wäßriger Lösung sofort tiefgreifende Veränderungen hervor; es tritt Gasentwicklung, Geruch nach Isonitrilen und nach dem Ansäuern Bildung eines verharzten, braunen Niederschlages ein. Ebenso rasch verändert Ammoniak unter gleichen Erscheinungen. Diese Erscheinung zeigen alle primären

[1]) Vgl. die folgende Mitteilung von H. Suida über „Polymerisationserscheinungen bei den einfachen Monoanilidobenzochinonen".

Digitized by Google

Monoanilide und deren Polymere, während Dianilide durch Natronlauge nicht verändert werden.

Die Lösungen des Monoanilids in organischen Lösungsmitteln sind blutrot und von größter Farbtiefe.

Bisulfit entfärbt die Verbindung nach kurzer Zeit. Schwefelwasserstoff reduziert die alkoholische Lösung des Monoanilids unter Schwefelabscheidung und Entfärbung.

Den Leukokörper, das *Toluidinohydrochinon*, erhält man am bequemsten, wenn man zur alkoholischen Lösung des Farbkörpers krystallisiertes, reinstes Zinnchlorür zusetzt; nach erfolgter Entfärbung wird das Hydrochinon durch Eingießen in Wasser in Form von hellgelben Flocken niedergeschlagen, welche durch Zusatz von verdünnter Salzsäure sofort wieder in Lösung gehen, aus der neutralen Lösung aber durch Äther ausgeschüttelt werden können. Das Hydrochinon läßt sich unter den schon von Willstätter[1]) für das Anilinohydrochinon angegebenen Bedingungen wieder zum Chinon oxydieren.

Gegen Oxydationsmittel ist das p-Toluylaminobenzochinon relativ sehr beständig.

Nebenprodukte.

Bei der Darstellung des p-Toluylaminobenzochinons enthielt das Rohprodukt zu wiederholten Malen geringe Mengen eines in Ligroin unlöslichen, dunkelbraunen, krystallinischen Pulvers, welches sich aus Benzol umlösen ließ und den Schmelzp. 150—152° zeigte. Es löst sich in Alkohol schwer mit schmutzigbraunroter Farbe auf. Eine Titration erwies sich wegen nicht erkennbaren Endpunktes als undurchführbar.

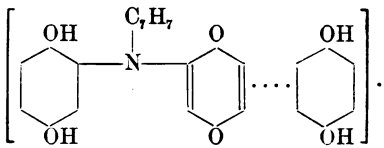
0,1813 g gaben 0,4569 CO_2 und 0,0794 H_2O.
0,2340 g „ 6,7 ccm Stickgas bei 18° u. 746,5 mm Druck.
0,1801 g „ 5,6 ccm Stickgas bei 19° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{21}O_6N$	Gef.	
C	69,60	68,73	—
H	4,87	4,87	—
N	3,24	3,30	3,55

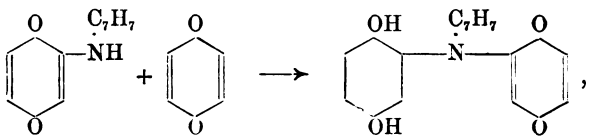
[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Aus der Analyse rechnet sich die Formel $C_{25}H_{21}O_6N$, welche nur so zustande kommen kann, daß 1 Molekül Toluidinochinon mit zwei einfachen Chinonkernen in Verbindung getreten ist. Berücksichtigt man ferner, daß die —NH-Gruppe noch einen Chinonkern zu binden vermag, und daß beim Verreiben des trocknen Nebenproduktes mit pulverigem Kupferoxyd heftiger Chinongeruch auftritt, so ist anzunehmen, daß der Verbindung die Formel eines *Merichinonanilidchinhydrons* zukommt:



Ihr Zustandekommen wäre so vorzustellen, daß 1 Molekül p-Toluylaminobenzochinon mit 1 Molekül Benzochinon das Merichinonanilid bildet,



wobei ein Chinonkern als Oxydator wirkt, und die entstandene Verbindung mit 1 Molekül Hydrochinon ein gemischtes Chinhydron liefert.

Ein anderes Nebenprodukt fand sich in den letzten Ligroinmutterlaugen des p-Toluidinochinons vor. Es sind dies hellolivebraune Kryställchen, deren Menge aber nur für eine Titration und einen Schmelzpunkt ausreichte.

Gef. Chinon 32,66, 33,32.

Schmelzpunkt an der Luft und in Kohlensäure etwa 185°, nach vorherigem Sintern von 162° an.

Dieser Körper kuppelt weder mit Chinon noch mit p-Toluidin, löst sich in Alkohol mit viel hellerer Farbe als das Monoanilid, zeigt in konzentrierter Schwefelsäure zunächst eine *violette*, später eine *schwarzviolette* Farbe (das Di-p-toluidinochinon zeigt beständiges *Blau*, das Mono-p-toluidinochinon zuerst dunkel *Krapprot*, dann

Digitized by Google

Blau); es teilt mit den Monoaniliden das Verhalten gegen Atzalkali. Wir vermuten in dieser Verbindung das oben genannte einfache *Merichinonanilid*, für das die Chinonzahlen stimmen würden.

Kuppelung mit Basen.

Durch Verreiben des Toluidinochinons mit Basen entstehen glatt gemischte Dianilide. Verreibt man 1 Mol des Monoanilids mit $^1/_2$ Mol p-Toluidin und etwas Alkohol, so entsteht das

2,5-Di-(p-toluylamino)-1,4-benzochinon.

(Bearbeitet von H. Neumann. Schmelzp. 318°.)

Direkt erhält man diese Verbindung bei der Einwirkung von Benzochinon auf p-Toluidin in alkoholischer Lösung oder beim bloßen Verreiben der Komponenten in Form von hellrotbraunen Nadeln. Die Darstellung führt zu nahezu quantitativer Ausbeute, wenn in die konzentrierte, warme, alkoholische Chinonlösung das Acetat der Base, durch etwas überschüssige Essigsäure verflüssigt, eingerührt wird. Es ergaben 20 g Chinon in 200 ccm Alkohol und 13,2 g p-Toluidin in 45 ccm 50 prozentiger Essigsäure 18,8 g (19 g theoretische Ausbeute) nahezu reines Ditoluidinochinon; beim Einrühren tritt starke Erwärmung ein, die durch Wasserkühlung gedämpft wird, nach einigen Stunden erstarrt das Ganze zu einer dicken Krystallmasse, die man absaugt und mit 60 prozentigem Alkohol wäscht.

0,1204 g gaben 0,3266 CO_2 und 0,0576 H_2O.
0,1298 g „ 10,2 ccm Stickgas bei 15,5° u. 751 mm Druck

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	75,4	74,09
H	5,66	5,3
N	8,8	9,0

An dieser Stelle sei bemerkt, daß die primären, einfachen Dianilide vom Typus des eben beschriebenen alle

Digitized by Google

noch schwach basischen Charakter tragen. Schlämmt man das Dianilid in so viel Eisessig auf, daß beim Erhitzen nur ein geringer Teil in Lösung geht, so erhält man eine hellrotbraune Suspension, welche auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure (1:1) fast augenblicklich eine klare, aber tief braunrote Lösung liefert. Beim Abkühlen krystallisiert aus dieser Lösung das unveränderte Dianilid aus, wobei die Lösung sich wieder auf ihre ursprüngliche helle Farbe einstellt. Auch durch Verdünnen mit Wasser wird das gebildete Salz sofort wieder zerlegt.

Anschließend erwähnen wir noch die Bromverbindungen der Ditoluylaminobenzochinone, welche Herr Neumann hergestellt hat. Sie entstehen beim Eintropfen von Brom in die siedenden Chloroformlösungen der Dianilide und enthalten durchweg 2 Atome Brom pro Molekül Dianilid. Beim Erhitzen spalten sie 1 Molekül Bromwasserstoff ab und gehen in sehr beständige Körper über.

Über diese Reaktion wird Herr Neumann seinerzeit mitteilen.

---

p-Toluylaminobenzochinon kuppelt auch mit anderen ausgesprochenen Basen glatt.

Verbindung aus 2-p-Toluylamino-1,4-benzochinon und p-Phenylendiamin.

2 g reines, aus Benzin umgelöstes p-Toluidinochinon und 0,13 g p-Phenylendiamin (Verhältnis 4:1 Mol) wurden mit 10 ccm Alkohol rasch verrieben, wobei augenblicklich die tiefrote Lösungsfarbe des Monoanilids verschwindet und ein gelbbrauner Teig entsteht; dieser wurde am Wasserbad kurz erhitzt, dann mit warmem Alkohol in ein Glas gespült, mit Wasser so verdünnt, daß 60 prozentiger Alkohol entsteht, und stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde der dunkelbraune Niederschlag gesammelt, er wog 1,8 g. Das braune Filtrat, von dem

Digitized by Google

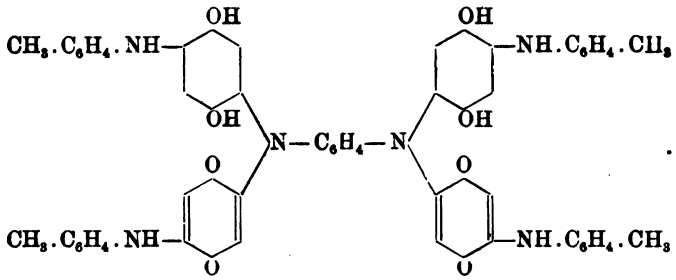
eine Probe, mit Eisenchlorid versetzt, reichlich vorhandenes p-Toluylaminohydrochinon anzeigte, enthielt nach 3 Tagen nichts mehr davon, dagegen war neuerlich ein Niederschlag entstanden, der 0,28 g wog. Die überstehende Lösung war völlig entfärbt. Das ergibt eine Gesamtausbeute von 2,08 g der neuen Verbindung und beweist, daß alle 4 Mole Monoanilid in die neue Verbindung eingetreten sind, da die theoretische Ausbeute in diesem Falle 2,1 g beträgt. Die Verbindung läßt sich recht schlecht aus Toluol umkrystallisieren. Sie löst sich in Schwefelsäure mit dunkel blaugrauer Farbe.

0,1408 g gaben 0,0151 g NH_3.

	Ber. für $C_{58}H_{48}O_8N_6$	Gef.
N	8,79	8,83

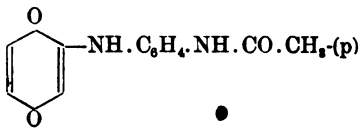
Versuche, die Verbindung zu titrieren, schlugen zunächst fehl, da ein Farbenumschlag einwandfrei nicht zu beobachten war. Doch zeigte ein Versuch im Gegensatz zu dem weiter unten beschriebenen Körper aus *Methylphenylaminochinon* und *p-Phenylendiamin*, daß in Eisessiglösung durch Fe'''-Salz sofort unter Farbenumschlag ein schwer löslicher Körper ausgeschieden wird, der kein Metallack ist. Durch Zufügen einer gewogenen Menge Eisenalaun zu einer gewogenen Menge der Verbindung in Eisessig in der Kälte und nachheriges Verdünnen mit Wasser konnte das zur Oxydation verbrauchte Eisen durch Differenztitration ungefähr bestimmt werden. Es ergab sich, daß der Körper wahrscheinlich halbchinoid ist oder höchstens ein Gemisch von halb- oder ganzchinoidem darstellt. Das ist auch nach dem Verhalten bei der Entstehung erklärlich und es stimmt mit der Beobachtung überein, daß die Hydrochinone der primären Monoanilide relativ leicht, die der sekundären Monoanilide sehr schwer zu ihren Chinonen autoxydieren. Danach wäre die Verbindung derart zu formulieren:

Digitized by Google



Wäßrige Lauge zersetzt beim Erwärmen schnell nach der allgemein beobachteten Art.

2-Acetylaminophenylamino-1,4-benzochinon,

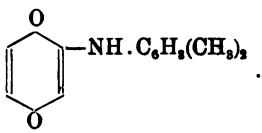


entsteht beim Eintragen einer essigsauren Lösung von 1 Mol p-Amidoacetanilid in eine wäßrige Lösung von 2 Mol Chinon in Form von feinen dunklen Krystallkörnern.

0,1781 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 26° u. 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_3N_2$	Gef.
N	10,93	10,81

2-as-m-Xylylamino-1,4-benzochinon,



6 g Benzochinon (2 Mol) in 600 ccm Wasser wurden mit 3,35 g as-m-Xylidin (1 Mol) in verdünnter Essigsäure kalt vereinigt, der entstandene dunkelbraune Niederschlag nach 18 Stunden gesammelt (5,9). Beim Auskochen mit Ligroin blieben 0,8 g unlöslich zurück. Aus dem Ligroin scheidet sich das Monoanilid in sehr schönen rotbraunen Krystallen ab. Schmelzp. 102° scharf (Einwurf 100°).

Digitized by Google

0,1783 g gaben 0,4882 CO_2 und 0,0919 H_2O.

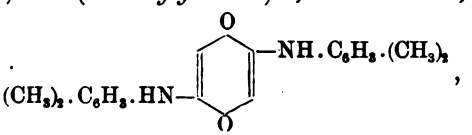
	Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$	Gef.
C	74,00	74,68
H	5,73	5,72

Zur Titration mußte die Verbindung bei tiefer Temperatur aus Ligroin umgelöst werden.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$	Gef.			
Chinon	47,60	46,76	47,19	47,45	46,80	47,82

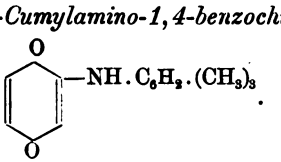
Der in Ligroin unlösliche Rückstand ist das

2,5-Di-(as-m-xylylamino)-1,4-benzochinon,



welches aus Nitrobenzol oder Benzol in hellbraunen Krystallen erhalten wird; Schmelzp. 297—300° (uncorr).

2-ψ-Cumylamino-1,4-benzochinon,



3,7 g ψ-Cumidin (1 Mol) wurden in wenig Eisessig gelöst und in eine Lösung von 6 g Benzochinon (2 Mol) in 600 ccm Wasser eingegossen; das Gemisch wurde gut durchgerührt. Nach 24 Stunden wurde der entstandene scharlachrote Niederschlag gesammelt und wog trocken 7,4 g. Nun wurde mit Ligroin ausgekocht; es hinterblieben ungelöst 1,3 g. Aus dem Ligroin scheidet sich das ziegelrote Monoanilid in halbkugeligen Krystalldrusen ab (Schmelzp. zwischen 90—106° undeutlich). Dieses Monoanilid ist besonders unbeständig in seiner monomeren Form.

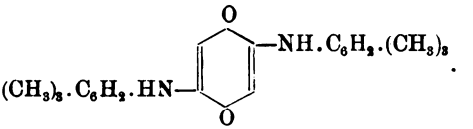
Bei der Titration ergab das Präparat stets etwas zu niedrige Chinonwerte.

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$	Gef.	
Chinon	44,85	42,04	43,11

Der in Ligroin unlösliche Anteil besteht aus

Digitized by Google

2,5-Di-(ψ-cumylamino)-1,4-benzochinon
(Schmelzp. 301—303°),

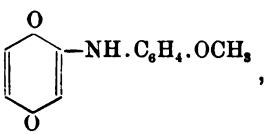


Es wurde aus Nitrobenzol in hellroten Krystallen erhalten.

0,1466 g gaben 0,4129 g CO_2 und 0,0941 H_2O.
0,2081 g „ 14,5 ccm Stickgas bei 23° u. 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{26}O_2N_2$	Gef.
C	77,00	76,81
H	6,95	6,95
N	7,49	7,88

2-o-Anisylamino-1,4-benzochinon,



6 g Chinon in 600 ccm Wasser und 3,42 g o-Anisidin in verdünnter Essigsäure vermischt, gaben nach 38 Stunden 6,2 g violettbraunen Niederschlag. Hiervon waren 0,4 g in Ligroin unlöslich. Das Monoanilid schied sich aus Ligroin in braunvioletten, metallglänzenden Blättchen ab (Schmelzp. 114°, unscharf). Zur Titration wurde es mit Fe'''-Lösung nachoxydiert und aus Ligroin bei tiefer Temperatur umgelöst.

0,1785 g gaben 0,4543 CO_2 und 0,0789 H_2O.
0,1945 g „ 10,9 ccm Stickgas bei 18° u. 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_3N$	Gef.	
C	68,14	69,41	
H	4,80	4,92	
N	6,55	6,44	
	Ber. für $C_{13}H_{11}O_3N$	Gef.	
Chinon	47,2	47,12	47,29

Digitized by Google

α- und β-Naphthylamin geben unter etwas geänderten Bedingungen ebenfalls die Monoanilide mit Benzochinon. Man muß hier schwach salzsaure Lösungen der Basen mit wäßriger Chinonlösung reagieren lassen. Hierbei scheiden sich zunächst die Monoanilide nicht aus, doch verfärbt sich die Lösung allmählich und der Chinongeruch verschwindet ganz. Dann erst setzt man Natriumacetat zu, was die sofortige Ausfällung der Monoanilide bewirkt. Diese sind nicht mehr löslich in Ligroin und schwer löslich in Benzol, aber spielend löslich in Alkohol zum Unterschied von ihren Dianiliden. Die α-Verbindung entsteht in fast quantitativer Ausbeute, ist leuchtend violettrot gefärbt und kuppelt in Eisessig mit anderen aromatischen Basen glatt zu gemichten Dianiliden.

Benzidin und *p-Phenylendiamin* reagieren in wäßriger Lösung mit Chinon so wie K. Brass[1]) dies bei der Umwandlung des *Chinonbenzidins* in alkoholischer Lösung festgestellt hat. Es entstehen sofort Polymere. Das gleiche Ergebnis erhielten wir bei der Einwirkung von

p-Diamidodiphenylmethan auf *Benzochinon.*[2])

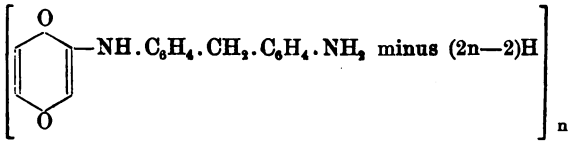
Die Komponenten reagieren in Alkohol sofort unter Eintritt einer braunvioletten Färbung und allmählicher Niederschlagsbildung. In wäßriger, essigsaurer Lösung entsteht eine rotbraune Farbe und starke Opalescenz, ohne daß sich auch nach Tagen etwas ausscheiden würde. Natriumchlorid- oder Natriumacetatlösung erzeugen augenblicklich eine vollständige Fällung, wobei die Flüssigkeit fast farblos wird. Der hellbraune Niederschlag wird beim Trocknen an der Luft fast schwarz; beim Zerreiben entsteht wieder ein hellbraunes Pulver, das die gleiche Schwefelsäurereaktion (schmutzigviolett) zeigt, wie das aus Alkohol gewonnene Produkt. Die Verbindung ist unlöslich in fast allen Lösungsmitteln, ist auch in sie-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2902 (1913).

[2]) Vgl. W. Siegmund, Journ. prakt. Chem. (2) **82**, 410 und W. Schlenk, Diese Annalen **368**, 281 (1909).

Digitized by Google

dendem Nitrobenzol nur sehr schwer löslich. Nach dem Verhalten und der Analyse scheint ein dem Benzidinochinon von Brass ganz analoger Fall vorzuliegen, bzw. ein Körper von der Formel



zu entstehen.

0,4357 g gaben 0,05216 NH_3 (in Alkohol dargestellt).
0,1456 g „ 0,01711 NH_3 (in Wasser dargestellt).

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_2$ (einfache Formel)	Gef.	
N	9,21	9,86	9,68

Von Herrn O. Suchanek[1]) wurden die drei isomeren *2-Benzoesäureamino-1,4-benzochinone* und die entsprechenden *2,5-Di-(benzoesäureamino)-1,4-benzochinone* hergestellt.

Chinonanilide aus 2,6-Dichlorchinon und Aminosulfosäuren.

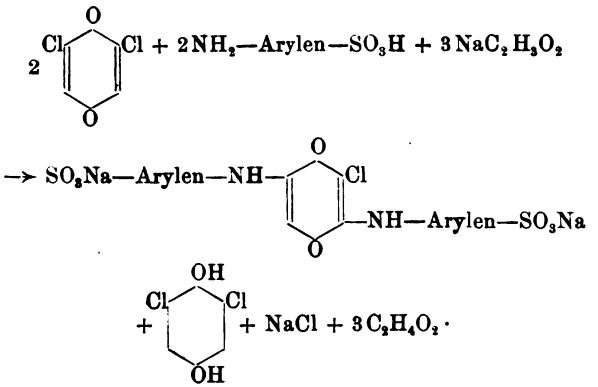
In dem Bestreben, auch zu wasserlöslichen Monoaniliden zu gelangen, haben wir die Aminosulfosäuren in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Mit Benzochinon erhielten wir zunächst keine befriedigenden Resultate, bzw. konnten wir das erhaltene Gemisch mehrerer Verbindungen nicht genügend gut trennen. Wir haben deshalb statt Benzochinon das m-Dichlorchinon angewendet. Dessen Wasserstoffatome sind viel reaktionsfähiger als die Chloratome und es versprach dieses Chinon auch wegen seiner größeren Beständigkeit bessere Vorbedingungen für die Gewinnung von schwer zu fassenden Monoaniliden.

Bringt man das m-Dichlorchinon in wäßriger Suspension mit der Aminosulfosäure zusammen, so bilden sich — gleichgültig, welches Mengenverhältnis gewählt wird — stets *Dianilidochinon-disulfosäuren.* Auch Änderung der

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

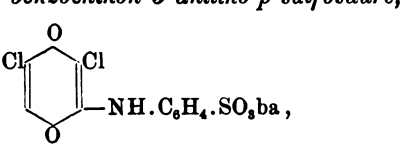
Reaktionsanordnung vermochte dieses Ergebnis nicht zu ändern. Es war auch gleichgültig, ob die freie Amidosulfosäure oder deren Salze verwendet wurden. Am einfachsten erhält man das Dianilid durch feuchtes Zusammenreiben von 2 Mol m-Dichlorchinon mit 2 Mol Amidosulfosäure und 3 Mol Natriumacetat nach der Gleichung:



Um *Monoanilidochinonsulfosäure* zu erhalten, mußten wir folgenden Weg einschlagen:

2 Mol m-Dichlorchinon wurden in der 20fachen Menge Alkohol gelöst und in diese heiße Lösung eine ebenfalls heiße Lösung von 1 Mol Sulfanilsäure in der 40fachen Menge Wasser unter Umrühren allmählich einfließen gelassen. Dabei entsteht eine tief violettrote Lösungsfarbe, welche für den Monokörper charakteristisch ist. Nach etwa 10 Minuten wurde die Mischung in eine Lösung von 1 Mol Natriumacetat in so viel Wasser, als das Volumen der Reaktionsmischung beträgt, eingegossen. Aus dieser Lösung krystallisiert nach Zusatz von Chlorbarium das Bariumsalz der

2,6-Dichlor-1,4-benzochinon-5-anilino-p-sulfosäure,



Digitized by Google

in kupferroten, glänzenden Krystallblättern aus. Sammelt man die Krystalle und äthert das Filtrat einige Male aus, so hinterläßt der Äther die äquivalente Menge (1 Mol) *2,6-Dichlor-1,4-hydrochinon,* welches nach Sublimation den richtigen Schmelzpunkt zeigt (gefunden 158—161°). Das vom Hydrochinon befreite Filtrat liefert beim Eindunsten im Vakuum noch weitere Mengen Bariumsalzkrystalle.

Diese Darstellungsweise möchten wir nicht abschließend als die beste bezeichnen. Wir haben mehrere Versuche unter anderen Bedingungen vorgenommen; und zwar ließen wir auf das Dichlorchinon, das in Alkohol gelöst war, sulfanilsaures Natrium, gelöst in Wasser, einwirken und setzten dem Reaktionsgemisch, also der 50prozentigen alkoholischen Lösung, ohne vorherige Verdünnung mit Wasser Chlorbarium zu, um so die Ausbeute an Bariumsalz zu erhöhen. Wir erhielten auch bezüglich der Ausbeute ein besseres Resultat, doch war die Reinheit der neuen Verbindung geringer. Es entstehen nämlich stets andere Verbindungen nebenbei, die im erst beschriebenen Falle unter 5 Proz., im zweiten Falle über 5 Proz. des ausgefallenen Salzes ausmachten. Es ist dies vorwiegend das Bariumsalz der Dianilid-disulfosäure.

Ein anderer Versuch wurde so unternommen, daß auf die etwa 60° warme alkoholische Lösung des Dichlorchinons eine kalte konzentrierte, wäßrige Lösung von Sulfanilsäure zur Einwirkung kam, so daß nach erfolgter Vereinigung die Temperatur schon auf 30° gesunken war. In diese etwa 60 prozentige alkoholische Lösung wurde das Äquivalent an Natriumacetat und dann Chlorbarium eingetragen. In diesem Falle blieb zwar die Bildung von Dianilid nahezu vollständig aus, aber es schied sich ein Gemenge von Monoanilidbariumsalz mit viel saurem Monoanilidbariumsalz aus. Dieses Salz läßt sich aber nicht ohne weiteres in das neutrale Salz überführen.

Wir konnten infolge Materialmangel diese Untersuchung vorläufig nicht fortsetzen und beschränken uns auf die Mitteilung des bisher Festgestellten.

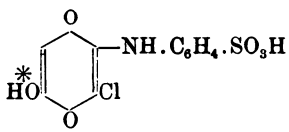
Digitized by Google

Zur Reinigung muß man das rohe Monoanilidbariumsalz mit Alkohol gut waschen, dann mit Wasser von nicht über 50° durch längeres Digerieren auflösen, die erhaltene tief blaurote Lösung von dem Unlöslichen abfiltrieren und im Vakuum unter 50° bis zur Krystallisation eindampfen, schließlich die Krystalle über Schwefelsäure trocknen.

0,6911 g gaben 0,2003 $BaSO_4$.
0,1904 g „ 0,00794 N.
0,2049 g „ 0,1348 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_6O_5NCl_2Sba$	Gef.
Ba	16,52	17,05
N	3,37	4,17
Cl	17,06	16,28

Das Salz verträgt in wäßriger Lösung Erhitzen auf 100° nicht; es läßt sich diesfalls bald Cl′ nachweisen und allmählich scheidet sich ein schwerlösliches schwarzbraunes Pulver ab. Diese Zersetzung wird vollständig, wenn man die Lösung des Salzes zuerst etwa 1 Stunde kocht, dann einige Tage stehen läßt. Dann ist die Farbe der Lösung in ein blasses Weinrot übergegangen und weder in der Lösung noch im Niederschlag läßt sich das ursprüngliche Salz durch die Farbenreaktion mit Barytwasser mehr nachweisen. Die in Lösung befindliche Substanz und der Niederschlag sind identisch. Beide kuppeln glatt mit p-Phenylendiamin wie unten beschrieben (hier aber ohne Cl′-Abspaltung) und scheinen nichts anderes zu sein als das teilweise zerlegte Bariumsalz folgender Sulfosäure, deren Hydroxyl (*) ebenso beweglich ist, wie das vorher an seiner Stelle befindliche Chloratom.



Das oben angeführte saure Bariumsalz der ursprünglichen Monoanilid-sulfosäure ist mehr braunrot gefärbt und in kaltem Wasser fast unlöslich, beim Digerieren mit

Digitized by Google

warmem Wasser wird es zerlegt und löst sich allmählich. Charakteristisch für beide Salze ist die tiefblaue Farbe, die sofort entsteht, wenn man etwas Ammoniak oder Barytwasser zur wäßrigen Lösung der Salze hinzufügt. Das saure Salz löst sich auf Zusatz dieser Reagenzien schon in kaltem Wasser glatt auf.

Das Natriumsalz der Monoanilidsulfosäure erhält man aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit Natriumsulfat. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und läßt sich nur unvollkommen aussalzen.

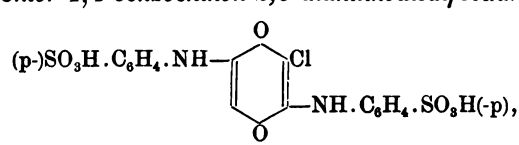
Alle Salze lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure zunächst mit braunroter Farbe, die bald in Karminrot umschlägt und so bestehen bleibt.

Die Monoanilidnatur dieser Verbindungen geht besonders aus der Leichtigkeit hervor, mit welcher sie ein zweitesmal kuppeln.

Tropft man in die kalte, wäßrige Bariumsalzlösung etwas wäßrige Lösung von p-Phenylendiamin, so fällt sofort ein gelbbrauner Niederschlag, das gemischte Dianilid, aus, dessen Farbe auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure in Hellgelbbraun übergeht; im farblosen Filtrat ist reichlich Cl′ nachweisbar.

Mit Amidosulfosäuren geht die zweite Kuppelung fast ebenso leicht in heißer wäßriger Lösung vor sich. Die entstandenen gemischten Dianiliddisulfosäuren zeigen die Farbenreaktion mit Ammoniak oder Barytwasser *nicht* und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter, beständiger Farbe.

6-Chlor-1,4-benzochinon-2,5-dianilinodisulfosäure,



erhielten wir in Form ihres sauren Bariumsalzes als braunschwarzes Pulver, wenn wir in die heiße wäßrige Lösung des Bariumsalzes der Monoanilid-sulfosäure Sulf-

Digitized by Google

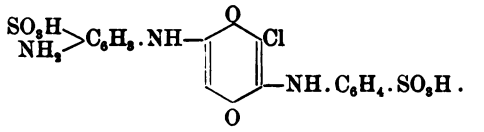
anilsäure eintrugen. Die Farbe schlägt hierbei in Braun um und das saure Bariumsalz scheidet sich aus.

Das neutrale Bariumsalz erhält man aus dem neutralen Natriumsalz als hell ockergelben, in siedendem Wasser völlig unlöslichen Niederschlag, der sehr hygroskopisch ist.

0,7359 g gaben 0,2556 $BaSO_4$.
0,6375 g „ 0,1626 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{11}O_8N_2ClS_2Ba$	Gef.
Ba	22,15	20,44
Cl	5,72	6,31

Wir haben ferner das *gemischte Dianilid* aus der Monoaniliddisulfosäure und p-Phenylendiaminsulfosäure hergestellt.



In die heiße, wäßrige Lösung der Monoanilidsulfosäure wurde eine konzentrierte, wäßrige Lösung von p-Phenylendiaminsulfosäure einfließen gelassen. Die Farbe schlug nach Gelbbraun um und das saure Bariumsalz der neuen Verbindung schied sich in ockergelben Krystallen aus.

0,3006 g gaben 0,0590 $BaSO_4$.
0,2274 g „ 0,01679 N.
0,3065 g „ 0,0628 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_8N_3ClS_2ba$	Gef.
Ba	12,10	11,55
N	7,41	7,38
Cl	6,25	5,07

Wir möchten noch hinzufügen, daß das m-Dichlorchinon für sich, besonders aber gekuppelt mit 1 Mol Amin ein Chloratom äußerst leicht abgibt unter Austausch gegen Hydroxyl.[1]) Wir erklären damit die Unbeständigkeit der Monoanilidsulfosäure und die Schwierigkeit, auch bei der zweiten Kuppelung analysenreine Präparate zu erzielen.

Jedenfalls ist mit den oben beschriebenen Versuchen

[1]) Vgl. a. Kehrmann und Tiesler, Journ. prakt. Chem. 40, 484, 497 (1889).

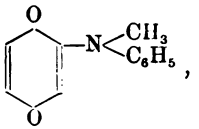
Digitized by Google

bewiesen, daß die Entstehung der Mono- und Dianilide, welche gleichzeitig Sulfosäuren sind, den allgemeinen Regeln für die Entstehung der Anilidochinone folgt.

Die drei *Nitraniline* reagieren mit dem Benzochinon viel träger als Anilin und dessen Homologe. Über die entstehenden Mono- und Dianilide wird in einer folgenden Mitteilung von Guido Mayer und Hermann Suida berichtet.

II. Verbindungen von sekundären Anilinen mit Chinon.

Benzochinon.

2-Methylphenylamino-1,4-benzochinon, 

bildet sich ausschließlich bei der Einwirkung von Methylanilin auf wäßrige, schwach essigsaure Chinonlösungen. Es ist gleichgültig, in welchen Mengenverhältnissen die Komponenten vereinigt werden.

1 g (1 Mol) Methylanilin wurde in 10 ccm einer 50-prozentigen Essigsäure gelöst und in der Kälte zu einer wäßrigen Chinonlösung, enthaltend 2 g (2 Mol) Chinon, hinzugefügt. Sofort tritt kirschrote Färbung der Flüssigkeit ein und nach kurzer Zeit scheiden sich prächtig seidenglänzende Nadeln ab. Nach 24 Stunden ist die Ausscheidung fast beendet (1,65 g); im Filtrate setzen sich nach längerem Stehen noch weitere Mengen ab, wobei sich die Flüssigkeit zusehends entfärbt. Das Filtrat gibt bei einmaliger Ausätherung 0,77 g Hydrochinon ab.

Das Monomethylanilidochinon bildet dunkelrote Nadeln (Schmelzp. 125—130°), ist fast unlöslich in Wasser, löst sich spielend in Äther, Alkohol und Eisessig. In konzentrierten Säuren gibt es charakteristische Färbungen (vgl. auch Tabelle). Verdünnte kochende Natronlauge löst es mit brauner Farbe auf, Mineralsäure fällt aus

Digitized by Google

dieser Lösung eine braune Substanz, die in Äther löslich und der ursprünglichen sehr ähnlich ist. Gasentwicklung tritt hier im Gegensatz zu den primären Monoaniliden nicht auf. Mit Ammoniak tritt in der alkoholischen Lösung Reaktion ein; es entsteht ein schwerer löslicher Körper offenbar unter Reaktion des reaktionsfähigen Chinonwasserstoffs zu einem Anilidoaminochinon. Zersetzung wie bei den primären Monoaniliden ist hier nicht zu beobachten.

Mit Bisulfit entsteht eine gelbliche, sehr leicht wasserlösliche Bisulfitverbindung, wenn man 1 Mol des Anilids mit 1 Mol festem Bisulfit zunächst trocken, hernach unter Zusatz von wenig Wasser verreibt. Mit Oxydationsmitteln wird die Ausgangssubstanz zurückgebildet.

Konzentrierte Schwefelsäure verändert in weitgehender Weise. Während im ersten Augenblicke des Zusammenbringens eine tiefkirschrote Färbung entsteht, schlägt die Farbe in wenigen Augenblicken nach Blaugrün um. Löst man Methylphenylaminochinon vorsichtig in der Säure, läßt die Farbe umschlagen und gießt dann auf Eis, so wird ein dunkelbrauner Niederschlag erhalten, der nach sorgfältigem Auswaschen der Säure mit Wasser 98 Proz. des angewandten Gewichts an Methylphenylaminochinon beträgt, weder in Alkohol noch in Eisessig löslich ist und nur von heißem Nitrobenzol schwer gelöst wird. Es tritt also, wie bei allen Monoaniliden beobachtet wurde, eine weitgehende Kondensation ein. Der veränderte Körper löst sich in Schwefelsäure mit der blauen Umschlagsfarbe auf.

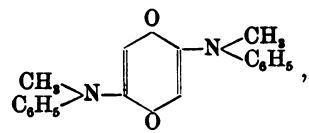
Im Gegensatz zum isomeren Toluidinochinon tritt beim kurzen Erwärmen der alkoholischen Lösung des Methylphenylaminochinons mit Schwefelsäure keine erkennbare Änderung (Polymerisation) ein, bloß eine geringe Farbvertiefung, die analog der bei den Dianiliden beobachteten in einer Salzbildung ihren Grund haben dürfte.

Digitized by Google

0,1737 g gaben 0,4666 CO_2 und 0,0730 H_2O.
0,1545 g „ 9,0 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{11}O_2N$	Gef.
C	73,24	73,25
H	5,16	4,67
N	6,56	6,61
Chinon	50,35	50,8

2,5-Di-(methylphenylamino)-1,4-benzochinon [1]),



bildet sich in alkoholischer Lösung aus den Komponenten mit oder ohne Zusatz von Essigsäure, am besten bei Anwendung von 3 Mol Chinon und 2 Mol Methylanilin. Die alkoholische Lösung färbt sich bei Vereinigung der Komponenten sofort braunrot und scheidet dünne, glasglänzende Blätter aus, die in 80 prozentigem Alkohol in der Kälte kaum löslich sind und bei 205° schmelzen. In den Mutterlaugen findet sich das Monoanilid in geringen Mengen vor.

0,1577 g gaben 0,4376 CO_2 und 0,0805 H_2O.
0,1600 g „ 13,0 ccm Stickgas bei 20° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	75,5	75,67
H	5,7	5,61
N	8,8	9,02
Chinon	33,96	34,47

Reduktion: 0,96 g Substanz wurden mit 12 ccm 1 n-Natronlauge fein verrieben, mit Wasser etwas verdünnt und bei 60° mit 2,4 g Hydrosulfit (Höchst) reduziert. Nach einer Stunde waren Flüssigkeit und Ungelöstes farblos geworden. Der Niederschlag wurde dann abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und an der Luft getrocknet. Der so gewonnene Leukokörper war löslich

[1]) Vgl. R. Möhlau u. A. Redlich, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3616 (1911).

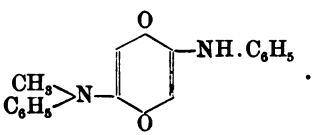
Digitized by Google

in Äther und Alkohol und konnte beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert erhalten werden. Beim Behandeln mit warmem Lösungsmittel trat sofort Rückbildung des Farbkörpers ein. Dieser Versuch zeigte, daß die sekundären Anilidochinone ebenso verküpen wie die primären, daß aber die Leukoverbindungen der ersteren viel beständiger sind.

Kuppelung des Monoanilids.

2-Methylphenylaminobenzochinon kuppelt so wie alle anderen sekundären Monoanilidochinone beim Verreiben mit Anilinbasen, oder beim Erwärmen mit diesen in Alkohol glatt zu gemischten Dianilidochinonen. Wir haben eine Anzahl dieser Körper hergestellt.

2-Methylphenylamino-5-phenylamino-1,4-benzochinon,



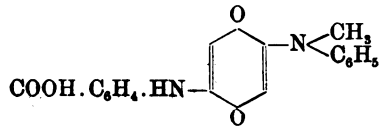
2 Mol Monoanilid werden mit wenig Alkohol angeteigt und dann mit 1 Mol Anilin verrieben, wobei sich die Reaktionsmasse verfärbt. Läßt man einige Stunden stehen, so ist die Reaktion beendet. Nun digeriert man mit 50 prozentigem Alkohol und wäscht so lange, bis der Alkohol nur mehr wenig gefärbt abläuft. Der Rückstand wird dann aus heißem, 50 prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen, orangeroten Krystalle sind genügend rein zur Analyse.

0,1529 g gaben 0,4233 CO_2 und 0,0649 H_2O.
0,1737 g „ 13,7 ccm Stickgas bei 18° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	75,00	75,50
H	5,26	4,71
N	9,21	8,95

Digitized by Google

2-Methylphenylamino-5-p-benzoesäureamino-1,4-benzochinon,



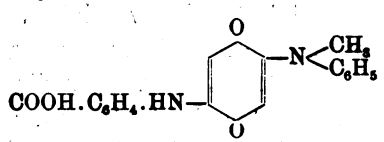
2 Mol Methylphenylaminobenzochinon und 1 Mol p-Amidobenzoesäure werden in Alkohol gelöst und eine Weile gekocht, bis keine Farbänderung mehr erfolgt. Beim Abkühlen und Verdunsten des Alkohols scheidet sich das gemischte Dianilid in dunkelroten Krystallblättchen aus. Das Dianilid löst sich in verdünnter Sodalösung und wird aus dieser durch Salzsäure in braunen Flocken gefällt.

0,2298 g gaben 0,5821 CO_2 und 0,0946 H_2O.

0,3147 g verbrauchten (nach Kjeldahl) 20,4 ccm H_2SO_4 (Titer: 0,004689).

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_4N_2$	Gef.
C	68,97	69,08
H	4,59	4,57
N	8,05	8,68

2-Methylphenylamino-5-m-benzoesäureamino-1,4-benzochinon,



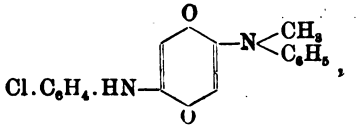
entsteht unter gleichen Bedingungen wie das p-Säurederivat. Es empfiehlt sich, nach dem Kochen den Alkohol ganz zu verdampfen und den Rückstand mit kaltem Alkohol gehörig zu waschen, wobei die Säure am Filter braunrot krystallisiert zurückbleibt.

0,1521 g gaben 0,3842 CO_2 und 0,0602 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_4N_2$	Gef.
C	68,97	68,89
H	4,59	4,43

Digitized by Google

2-Methylphenylamino-5-m-chlorphenylamino-1,4-benzochinon,

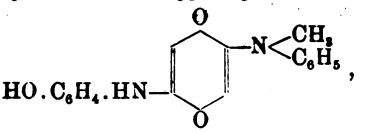


wurde erhalten durch Kochen von 2 Mol Methylphenylaminobenzochinon und 1 Mol m-Chloranilin in wenig Alkohol. Die noch heiße Lösung wurde mit Wasser etwas verdünnt, worauf beim Abkühlen das Dianilid in granatroten Nadeln auskrystallisierte.

0,1839 g gaben 0,0756 AgCl.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_2N_2Cl$	Gef.
Cl	10,48	10,17

2-Methylphenylamino-5-o-oxyphenylamino-1,4-benzochinon,



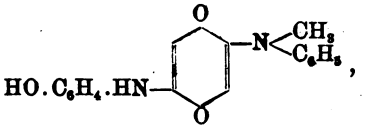
wurde aus 2 Mol Methylphenylaminobenzochinon und 1 Mol o-Aminophenol durch Kochen in wenig Alkohol erhalten. Nach Verdünnen mit Wasser in der Hitze scheidet die Lösung beim Erkalten die Substanz in braunen Krystallblättern ab.

0,2659 g gaben 0,6913 CO_2 und 0,1158 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	71,25	70,91
H	5,00	4,87

Auf gleiche Weise wurde das

2-Methylphenylamino-5-m-oxyphenylamino-1,4-benzochinon,



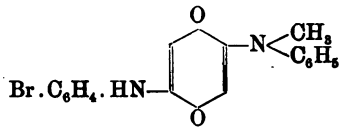
aus Methylphenylaminobenzochinon und m-Amidophenol in braungelben, metallglänzenden Krystallen erhalten. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Digitized by Google

0,1297 g gaben 0,013421 NH_3.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_3N_2$	Gef.
N	8,75	8,52

2-Methylphenylamino-5-p-bromphenylamino-1,4-benzochinon,



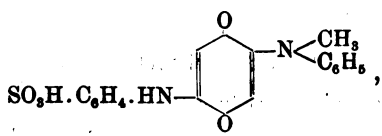
Diese Verbindung wurde auf ganz analoge Weise wie die vorigen aus p-Bromanilin und Methylphenylaminochinon in roten Krystallen erhalten.

0,1881 g gaben 0,4110 CO_2 und 0,0679 H_2O.
0,2219 g „ 0,1042 AgBr.
0,1516 g „ 0,013107 NH_3.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_2N_2Br$	Gef.
C	59,53	59,59
H	3,92	4,04
N	7,31	7,12
Br	20,88	19,98

Auf ähnliche Art wurde das

2-Methylphenylamino-5-p-phenylsulfosäureamino-1,4-benzochinon,



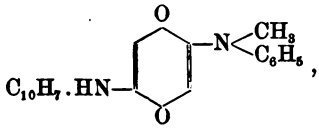
gewonnen. Durch Verreiben von 1 Mol Methylphenylaminobenzochinon mit 1 Mol Sulfanilsäure, Soda und 3 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd tritt die gewünschte Reaktion ein. Durch Ausziehen der Masse mit 60 prozentigem Alkohol und Verdampfen der Lösung ist die Verbindung genügend rein in Form ihres Natriumsalzes.

0,5602 g gaben 0,3447 $BaSO_4$.
0,2869 g „ 0,0535 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_5N_2SNa$	Gef.
S	7,88	8,45
Na	5,66	6,05

Digitized by Google

2-Methylphenylamino-5-α-naphthylamino-1,4-benzochinon,

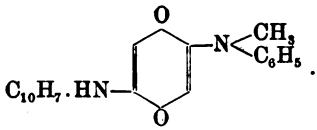


entsteht ebenso wie die β-Verbindung aus 2 Mol Methylphenylaminobenzochinon und 1 Mol α-Naphthylamin beim Erwärmen mit Alkohol in dunkelbraunen Krystallen.

0,3594 g gaben 1,0221 CO_2 und 0,1622 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	77,96	77,56
H	5,08	5,05

2-Methylphenyl-5-β-naphthylamino-1,4-benzochinon,



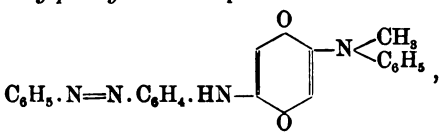
Dunkelviolettbraune Krystalle.

0,5848 g gaben 1,6578 CO_2 und 0,2739 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	77,96	77,31
H	5,08	5,24

Auf analoge Weise erhielten wir das

2-Methylphenylamino-5-p-azobenzolamino-1,4-benzochinon,



in violettbraunen Krystallen.

0,1396 g gaben 0,022176 NH_3.

	Ber. für $C_{25}H_{20}O_2N_4$	Gef.
N	13,72	13,08

2-Methylphenylamino-1,4-benzochinon und p-Phenylendiamin.

Läßt man beide Stoffe in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken, so werden je nach Umständen zwei verschiedene Körper erhalten:

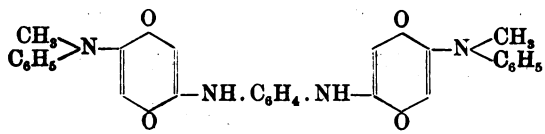
Digitized by Google

I. 1 g (2 Mol) Methylphenylaminobenzochinon und 0,253 g (1 Mol) p-Phenylendiamin wurden in Alkohol gelöst und bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken gelassen. Die Farbe der Lösung schlägt bald in Olivgelb um und beim Abkühlen scheiden sich braungrüne Krystalle ab, die mit 60prozentigem Alkohol gewaschen wurden.

0,1191 g gaben 0,016268 NH_3.

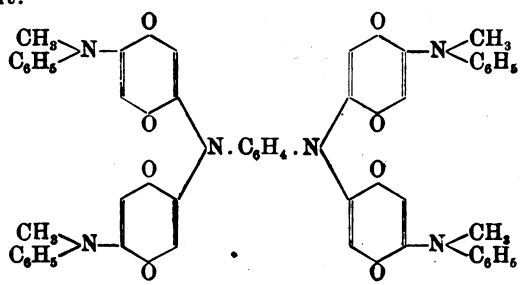
	Ber. für $C_{32}H_{30}O_4N_4$	Gef.
N	10,56	10,41

Diese Verbindung, welche offenbar dem einfachen Dianilidtypus angehört,



konnte nicht immer erhalten werden. Bei Wiederholung des Versuches entstand zu wiederholten Malen kein einheitlicher Körper, bzw. trat die Bildung der Verbindung gegenüber jener der nächst beschriebenen ganz zurück. So konnte auch nicht einwandfrei ermittelt werden, ob beide Chinonkerne chinoid sind. Die Analyse und die Schwefelsäurereaktion zeigte in obigem Falle aber einen charakteristischen, von dem folgenden deutlich unterschiedenen Körper an.

II. Wird Methylphenylaminochinon und p-Phenylendiamin im Verhältnis 4:1 Mol zur Reaktion gebracht, so entsteht fast ausschließlich ein dunkelgrüner, krystallisierter Körper, der ein doppeltes Triphenylaminderivat vorstellt:



Digitized by Google

Und zwar entsteht dieser Körper sowohl in Alkohol als auch in Eisessig oder Nitrobenzol, auch beim bloßen Anteigen der Komponenten mit ganz wenig Lösungsmittel und folgendem kurzen Erwärmen am Wasserbade. Die Reaktion tritt dabei fast augenblicklich ein. Zum Abscheiden wird der Alkohol auf 60 Proz., die Essigsäure auf 50 Proz. verdünnt; aus dem Nitrobenzol wird der Körper mit Äther ausgefällt. In den Filtraten findet sich stets Methylphenylaminohydrochinon vor, das bei mehrtägigem Stehen oder durch Eisenchlorid das Methylphenylaminochinon wiedergibt, erkennbar durch seine tiefrote Lösungsfarbe. Danach sollte bei Anwendung von 8 Mol Methylphenylaminochinon und 1 Mol p-Phenylendiamin 1 Mol der neuen Verbindung und 4 Mol Methylphenylaminohydrochinon entstehen. Es erwies sich aber dieses Mengenverhältnis als ungünstig, weil sich offenbar Chinhydrone des Monoanilids bilden. Bei Anwendung des Verhältnisses 4:1 Mol ist die Ausbeute relativ am günstigsten, weil stets durch Autoxydation ein gewisser Teil Methylphenylaminochinon aus seinem Hydrochinon noch während der Reaktion zurückgebildet wird, und so an der Reaktion wieder teilnimmt, so daß nicht nur 50 Proz. des Monoanilids in den neuen Körper eintreten, sondern stets 60—70 Proz. So lieferten 2 g Monoanilid und 0,25 g p-Phenylendiamin 1,45 g neue Verbindung in Eisessig, 12 g Monoanilid und 1,521 g p-Phenylendiamin 8 g neue Verbindung in Alkohol.

Anwendung von Oxydationsmitteln bei der Reaktion ergab keine Erfolge. Auch zur Vermeidung von Nebenreaktionen des p-Phenylendiamins erst nach Eintritt der freiwilligen Vereinigung der Komponenten zugesetztes Bichromat oder Eisenchlorid ergab keine besseren Resultate. Das Chromat bildet außerdem mit der Verbindung einen braungrünen Farblack. Wasserstoffsuperoxyd wirkt neutral gar nicht ein, in Gegenwart von Alkali irgendwelcher Art wird der Körper zerstört unter Entbindung von Isonitrilgeruch.

Digitized by Google

Die Verbindung besteht aus dunkelgrünen Krystallen, die sich in Alkohol wenig mit gelbgrüner, in Benzol mit orangegelber Farbe, in Eisessig braungelb auflösen. Durch Eisenchlorid wird in heißem Eisessig oder Alkohol ein schwarzer, krystallisierter Körper erhalten, der in Alkohol, Eisessig und Benzol unlöslich ist und, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, blaß sepiabraune Farbe zeigt. Da er im Gegensatz zur ursprünglichen Verbindung keine Verwandtschaft zur tierischen Faser zeigt, dürfte er durch eine tiefergreifende Veränderung entstanden sein. Die ursprüngliche grüne Verbindung läßt sich aus heißem Xylol umkrystallisieren und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure tief blutrot auf. Sie schmilzt sowohl im offenen Röhrchen als auch in Kohlensäureatmosphäre zwischen 250—260° unter allmählichem Wiedererstarren. Die durch Eisenchlorid veränderte Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt.

0,1198 g gaben 0,3178 CO_2 und 0,0497 H_2O.
0,2834 g „ 0,029933 NH_3.

	Ber. für $C_{58}H_{44}O_8N_6$	Gef.
C	73,11	72,35
H	4,62	4,64
N	8,82	8,70

Titration mit Titanchlorür und Methylenblau ergab:

	Ber. für $C_{58}H_{44}O_8N_6$	Gef.	
Benzochinon	45,47	44,9	45,38

Hieraus ergibt sich, daß die Verbindung holochinoid ist.

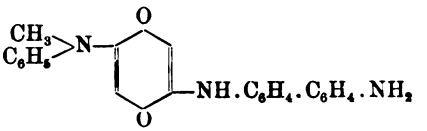
Eine lösliche Bisulfitverbindung konnte hier nicht erhalten werden.

2-Methylphenylamino-1,4-benzochinon und Benzidin.

Methylphenylaminochinon und Benzidin reagieren in Alkohol bei kurzem Erwärmen unter Farbenumschlag der roten Lösung in eine tief braunrote. Wählt man die Konzentrationen entsprechend hoch, so scheiden sich schon in der Hitze große Krystallmengen aus und beim Abkühlen erstarrt die Masse zu einem dicken Krystallbrei. Es entsteht, ganz gleichgültig, ob man 4 oder 2 Mol

Digitized by Google

Monoanilid auf 1 Mol Benzidin verwendet, stets als einziges Produkt die Verbindung

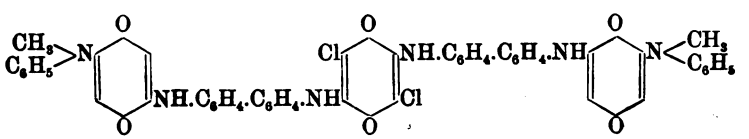


neben dem Hydrochinon des Monoanilids in Form von dunkel kastanienbraunen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 215—218° (aus Alkohol umkrystallisiert). Z. B. lieferten 6 g Methylphenylaminochinon und 2,6 g Benzidin, in 75 ccm Alkohol gelöst, nach $^1/_4$ stündigem Erhitzen am Wasserbade und folgendem Abkühlen 5 g reine Verbindung. Aus der Mutterlauge kann das reduzierte Methylphenylaminochinon nach Verdünnen mit Wasser durch Eisenchlorid in der Kälte wiedergewonnen werden. Die Benzidinverbindung löst sich in Alkohol in der Hitze reichlich mit orangebrauner Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit reinvioletter Farbe auf. Konzentrierte Salzsäure löst schon in der Kälte mit carminroter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird das gebildete Salz wieder gespalten. Nitrobenzol löst leicht mit leuchtend granatroter Farbe. In Nitrobenzol oder Eisessig kuppelt auch die zweite Aminogruppe des Benzidins mit Chinonen oder Monoanilidochinonen, wobei die neugebildeten Körper meist ausfallen.

0,4045 g gaben 0,0526 NH_3.

	Ber. für $C_{27}H_{21}O_3N_3$	Gef.	
N	10,64	10,71	—
Chinon	27,34	26,94	28,01

Die Verbindung kuppelt unter Salzsäureabspaltung mit Chloranil stets unter Bildung eines doppelt substituierten Dichlorchinons zu



Digitized by Google

in Nitrobenzol, besser in Eisessig beim sechsstündigen Erhitzen. Und zwar genügt in Eisessig Wasserbadtemperatur, in Nitrobenzol muß höher erhitzt werden. 2 g Benzidinverbindung wurden in 10 ccm Nitrobenzol kalt gelöst und im Schwefelsäurebade bei 200° erhalten. Durch das Kölbchen wurde ein langsamer Kohlensäurestrom geschickt, der die abgespaltene Salzsäure in eine Vorlage mit Silbernitrat führte. Die bei 180° einsetzende Reaktion war nach 6 Stunden beendet. Das ausgeschiedene Chlorsilber betrug 0,740 g; berechnet wären für die Entstehung obiger Verbindung 0,729 g. Die neue Verbindung ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich. In Eisessig konnten wir die Verbindung krystallisiert erhalten. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief reinblauer Farbe.

Ebenso entsteht in Eisessig mit Benzochinon ein schwerlöslicher Körper.

2-Methylphenylamino-1, 4-benzochinon und m-Phenylendiamin.

Die Komponenten reagieren in Alkohol nach kurzem Erwärmen unter teilweiser Ausscheidung des Reaktionsproduktes. Es entsteht ein schwarzbrauner, pulveriger Niederschlag, der mit 60 prozentigem Alkohol gewaschen wird. Die Komponenten liefern, im Verhältnis 4:1 oder 2:1 angewendet, denselben Körper, der nach der Analyse nicht ganz einheitlich zu sein scheint, jedenfalls aber kein Triphenylaminderivat ist.

Für die *Verbindung aus:*

2-Methylphenylamino-1, 4-benzochinon und m-Toluylendiamin

gilt das eben Gesagte; es entstehen dunkle Niederschläge deren Stickstoffgehalt stets ungefähr einer Verbindung, bestehend aus einem Diaminrest und zwei Monoanilidresten entspricht. Sie lösen sich in Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe auf.

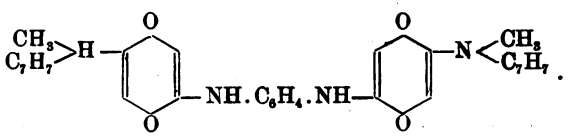
Digitized by Google

0,1424 g gaben 0,014804 Stickgas;
0,3163 g „ 0,03297 „
0,1436 g „ 0,016226 „
0,1485 g „ 0,016567 „
Ber. für $C_{59}H_{46}O_6N_6$ (1 : 4): N 8,63;
„ „ $C_{38}H_{28}O_4N_4$ (1 : 2): N 10,29;
„ „ $C_{20}H_{19}O_2N_3$ (1 : 1): N 13,61.
Gefunden: N 10,39, 10,43, 11,29, 11,16.

Bei der Vereinigung von

2-Methyl-p-toluylamino-1, 4-benzochinon und p-Phenylendiamin

entstand immer ein einheitlicher Körper bei Durchführung der Reaktion in heißem Alkohol. Die Verbindung schied sich als dunkelgrüner Niederschlag aus, der bei der Analyse die Formel $C_{34}H_{30}O_4N_4$ ergab und dem daher die folgende Struktur zukommen dürfte:



0,1630 g gaben 0,02129 NH_3;
0,2024 g „ 0,5313 CO_2, 0,0970 H_2O.

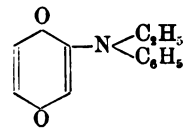
	Ber. für $C_{34}H_{30}O_4N_4$	Gef.
C	73,12	71,59
H	5,37	5,36
N	10,04	10,76

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit schutzig bordeauxroter Farbe.

In den Mutterlaugen der drei zuletzt beschriebenen Verbindungen fanden sich einige Male stickstoffärmere Produkte vor, woraus man schließen kann, daß auch hier Triphenylaminderivate wie bei der Vereinigung von Methylphenylaminobenzochinon und p-Phenylendiamin entstehen. Doch läßt sich nicht eher darüber Bestimmtes sagen, bevor diese Körper in einwandfreier Reinheit erhalten worden sind.

Digitized by Google

2-Äthylphenylamino-1, 4-benzochinon,



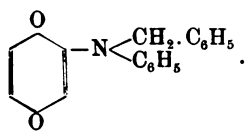
Die Darstellung erfolgte wie jene des Methylderivats. 1 g Äthylanilin (1 Mol), in 10 ccm 50prozentiger Essigsäure mit einer 1prozentigen Lösung von 1,785 g Benzochinon (2 Mol) in Wasser kalt vermischt, schieden nach 24 Stunden 1,4 g dunkle, reine Krystallnadeln ab, die bei 85° nach vorherigem Sintern schmolzen. Das Verhalten ist analog dem der Methylverbindung. Die Substanz gibt eine wasserlösliche Bisulfitverbindung.

0,1840 g gaben 0,5007 CO_2 und 0,0894 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$	Gef.
C	74,00	74,21
H	5,72	5,31
Chinon	47,57	47,52

Versuche, das entsprechende *2, 5-Di-(äthylphenylamino)-1, 4-benzochinon* zu erhalten, ergaben bisher kein befriedigendes Resultat.

2-Benzylphenylamino-1, 4-benzochinon,



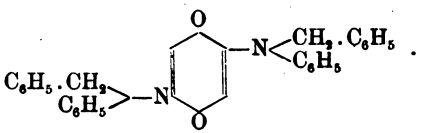
1 g Benzylanilin, in 10 ccm einer 50prozentigen Essigsäure verteilt, mit einer Lösung von 1,18 g Benzochinon in 800 ccm Wasser vermischt, dann einige Stunden geschüttelt, ergaben nach 48stündigem Stehen fast schwarze, kurze Krystallnadeln (Schmelzp. 60—70° unscharf). Die Verbindung ist etwas schwerer löslich als die vorhergehenden analogen.

0,4992 g erforderten zur Neutralisation des Ammoniaks 3,70 ccm $^n/_2$-H_2SO_4.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_2N$	Gef.
N	4,94	5,10

Digitized by Google

2, 5-Di-(benzylphenylamino)-1, 4-benzochinon,

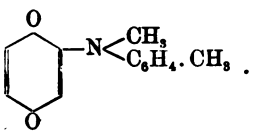


2 Mol Benzylanilin und 3 Mol Benzochinon geben, in Alkohol vermischt, nach 48 Stunden breite, blutrote Nadeln (Schmelzp. 155—156°).

0,5179 g erforderten zur Neutralisation des Ammoniaks 4,3 ccm $^n/_2$-H_2SO_4.

	Ber. für $C_{32}H_{26}O_2N_2$	Gef.
N	5,96	5,81

2-(Methyl-p-toluylamino)-1, 4-benzochinon,

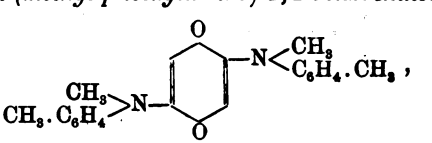


2 g Methyl-p-toluidin, in 20 ccm einer 50 prozentigen Essigsäure gelöst und mit einer kalten Lösung von 3,43 g Benzochinon in 400 ccm Wasser vermischt, geben sofort eine violettrote Lösung, welche das Monoanilid in prächtigen, rotgeben Nadeln ausscheidet. Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Eisessig sehr leicht löslich und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 127°.

0,1374 g gaben 7,8 ccm Stickgas bei 18° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$	Gef.
N	6,16	6,36
Chinon	47,57	47,52

2, 5-Di-(methyl-p-toluylamino)-1, 4-benzochinon,



entsteht beim Vermischen von Methyl-p-toluidin und Benzochinon in Alkohol in der Kälte in Form von gelbbraunen, rhombischen Tafeln (Schmelzp. 206°).

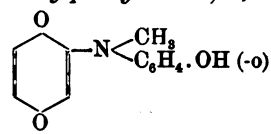
Digitized by Google

0,1659 g gaben 0,4620 CO_2 und 0,0749 H_2O.
0,1993 g „ 14,4 ccm Stickgas bei 18° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{20}O_2N_2$	Gef.
C	76,3	76,95
H	6,3	5,02
N	8,12	8,23

Methyl-o-toluidin reagiert mit Benzochinon in wäßriger und alkoholischer Lösung sofort; doch scheinen die entstehenden Produkte nicht den einfachen Anilidochinonen entsprechende zu sein.

5-(o-Oxy-methylphenylamino)-1,4-benzochinon,



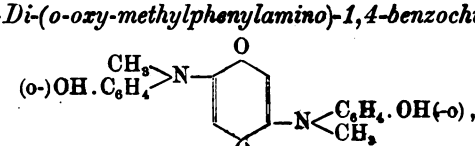
2 g o-Methylaminophenolsulfat und 2,51 g Benzochinon wurden in 500 ccm Wasser gelöst, worauf sofort eine tief rotbraune Färbung und allmähliche Niederschlagsbildung eintrat. Zusatz von Natriumacetat vervollständigte die Abscheidung. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird von konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe gelöst.

0,4102 g gaben 0,03385 NH_3.
0,1754 g „ 0,01277 NH_3.
0,2594 g „ 0,01910 NH_3.

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_2N$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
N	6,11	6,80	5,98	6,05

Die Verbindung ist in Alkohol mit braungelber Farbe schwer löslich, sehr leicht löslich in Essigsäure, in welchem Lösungsmittel mit Anilinbasen beim Erwärmen glatt Kuppelung zu Dianiliden erfolgt.

2,5-Di-(o-oxy-methylphenylamino)-1,4-benzochinon,



Digitized by Google

entsteht in der alkoholischen Lösung der Komponenten beim Erwärmen. Es fällt beim Verdünnen mit wäßriger Natriumacetatlösung aus. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig rotvioletter Farbe.

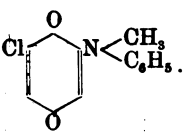
0,3793 g gaben 0,0393 NH_3.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_4N_2$	Gef.
N	8,00	8,53

Wir verweisen hier auch auf die *2-Chlor-methylphenylamino-1,4-benzochinone* und *2,5-Di-(chlor-methylphenylamino)-1,4-benzochinone*, über welche Herr H. Teutscher in nachfolgender Arbeit berichtet.

Chlorbenzochinon.

2-Methylphenylamino-6-chlor-1,4-benzochinon,



2 Mol Chlorchinon, in der 1000 fachen Menge Wasser gelöst, wurden in lauwarmem Zustand mit 1 Mol Methylanilin und einigen ccm 50 prozentiger Essigsäure vereint. Die Ausscheidung des Anilids begann sofort unter Violettfärbung der Flüssigkeit.

0,1103 g gaben 0,0631 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_2NCl$	Gef.
Cl	14,34	14,15

Versuche mit *Chloranil* gehören nicht in den Rahmen dieser Arbeit, weil es sich beim Chloranil um doppelte Umsetzungen handelt.

Toluchinon und symm.-Xylochinon.

Toluchinon reagiert mit sekundären Basen auch in Alkohol nur unter Bildung von Monoaniliden. Bei andauernder Einwirkung in der Hitze scheinen sich geringe Mengen von Dianiliden zu bilden. Schwächere Basen, wie die Aminobenzolcarbonsäuren geben auch in Alkohol ausschließlich Monoanilide.

Digitized by Google

As.-Xylochinon reagiert sofort unter Bildung von Monoaniliden.

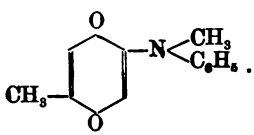
Symm.-Xylochinon gibt in Wasser überhaupt keine Anilide, in Alkohol entstehen mit starken Basen (Anilin, p-Toluidin) beim Kochen bloß Färbungen, die wir auf die Bildung von Additionsverbindungen zurückführen.

Bezüglich der isomeren *2-Benzoesäureamino-1,4-toluchinone-5* und der Einwirkung der Aminobenzoesäuren auf symm.-Xylochinon hat Herr O. Suchanek[1]) schon genau berichtet.

Bezüglich der isomeren *2-Chlor-methylphenylamino-1,4-toluchinone-5* verweisen wir auf die späteren Mitteilungen des Herrn H. Teutscher.

2-Methylphenylamino-1,4-toluchinon-5,

(Schmelzp. 110—112°),



2,28 g Toluchinon, in 800 ccm Wasser fein suspendiert, mit 1 g Methylanilin in 10 ccm 50 prozentiger Essigsäure kalt vermischt, geben nach 24 Stunden dunkelrote Nadeln, welche in Alkohol und Äther leicht löslich sind.

Dieselbe Verbindung entsteht ausschließlich bei kurzem Kochen in alkoholischer Lösung.

0,1627 g gaben 0,4417 CO_2 und 0,0827 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$	Gef.
C	74,03	74,00
H	5,64	5,72
Chinon	53,97	53,74

Bei dreistündigem, lebhaftem Kochen eines analogen alkoholischen Reaktionsgemisches erhielten wir einen schwarzen Körper, der sich aus 50 prozentigem Alkohol in schwarzen, undeutlichen Krystallen ausschied und nach der Titration mit Titanchlorür 31,49 Proz. Tolu-

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

chinon enthielt. Für ein Dianilid berechnen sich 36,7 Proz. Toluchinon. Der gefundene Wert liegt also viel näher zu dem eines Dianilids, so daß an die Möglichkeit seiner Entstehung gedacht werden muß[1]), wenn hier nicht ein Additionsprodukt vorliegt.

Unter den beim Benzochinon und bei den Versuchen mit Wolle eingehaltenen Bedingungen liefert Toluchinon jedenfalls nur ein Monoanilid.

Färbungen der Anilidochinone in konzentrierter Schwefelsäure.

Anilidochinon	anfängliche Färbung	bleibende Färbung
hinon.NH.C_6H_5	rotviolett	blau (rotstichig)
$_5$.HN.Chinon.NH.C_6H_5	scharlachrot	scharlachrot (dunkler)
-)$C_{10}H_7$.HN.Chinon.NH.C_6H_5	grün (gelbstichig)	schmutzig braunrot
hinon.NH.C_6H_4.Cl(-p)	rotviolett	blau
-)Cl.C_6H_4.HN.Chinon.NH. C_6H_4Cl(-p)	rotviolett	rotviolett
hinon.NH.C_6H_4.CH_3(-o)	dunkel krapprot	blau (rotstichig)
-)CH_3.C_6H_4.HN.Chinon.NH. C_6H_4.CH_3(-o)	scharlachrot	scharlachrot
hinon.NH.C_6H_4.CH_3(-m)	blauviolett	blau (neutral)
-)CH_3.C_6H_4.HN.Chinon.NH. C_6H_4.CH_3(-m)	hellcarminrot	hellcarminrot
hinon.NH.C_6H_4.CH_3(-p)	blau (rein)	grünblau
-)CH_3.C_6H_4.HN.Chinon.NH. C_6H_4.CH_3(-p)	blau (rotstichig)	blau (rotstichig)
hinon.NH.$C_6H_3(CH_3)_2$(-as-m)	blau (rein)	grünblau
-m-)$(CH_3)_2C_6H_3$.HN.Chinon.NH. $C_6H_3(CH_3)_2$(-as-m)	blau (neutral)	blau (neutral)
hinon.NH.$C_6H_2(CH_3)_3$(-ψ)	blau (rein)	grün
-)$(CH_3)_3C_6H_2$.HN.Chinon.NH. $C_6H_2(CH_3)_3$(-ψ)	blau (grünstichig)	blau (grünstichig)
hinon.NH.C_6H_4.OCH_3(-o)	grünblau	blau (grünstichig)

[1]) Vgl. die Angaben von Th. Zincke über ein Dianilid des des Toluchinons, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1558 (1883).

Digitized by Google

Anilidochinon	anfängliche Färbung	bleibende Färbung
Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	kirschrot	tief grünblau
$^{CH_3}_{C_6H_5}>N$.Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	tief orange	tief orange
C_6H_5.HN.Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	orangerot	orangerot
(p-)CO$_2$H.C_6H_4.HN.Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	tief orangerot	tief orangerot
(m-)COOH.C_6H_4.HN.Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	braungelb	braungelb
(m-)Cl.C_6H_4.HN.Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	orangerot	orangerot
(o-)HO.C_6H_4.HN.Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	violettbraun	violettbraun
(m-)HO.C_6H_4.HN.Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	orangebraun	orangebraun
(p-)Br.C_6H_4.HN.Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	carminrot	carminrot
(p-)SO_3H.C_6H_4.HN.Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	gelbbraun	gelbbraun
(α-)$C_{10}H_7$.HN.Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	saftgrün	saftgrün
(β-)$C_{10}H_7$.HN.Chinon $N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	schmutzig rotviolett	schmutzig rotviolett
(p-)C_6H_5—N=N—C_6H_4.HN. Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	indisch rotbraun	indisch rotbraun
$^{CH_3}_{C_6H_5}>N$.Chinon.$^{(-p)}$NH.C_6H_4.HN. Chinon.$N<^{CH_3}_{C_6H_5}$	braunorange	braunorange
$^{CH_3}_{C_6H_5}>N$.Chinon $^{CH_3}_{C_6H_5}>N$.Chinon $\rangle N-C_6H_4.$ $^{(-p)}$		
$N<^{\text{Chinon}.N<^{CH_3}_{C_6H_5}}_{\text{Chinon}.N<^{CH_3}_{C_6H_5}}$	tief granatrot	tief granatrot
Chinon.$N<^{C_2H_5}_{C_6H_5}$	kirschrot	tief grünblau
Chinon.$N<^{CH_2.C_6H_5}_{C_6H_5}$	tief kirschrot	schwarzblau

Digitized by Google

Anilidochinon	anfängliche Färbung	bleibende Färbung
$H_5.CH_3 \atop C_6H_5 > N.$ Chinon. $N < \begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	tief braunorange	tief braunorange
iinon. $N < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_4.CH_3(\text{-p}) \end{matrix}$	kirschrot	tief blaugrün
$\begin{matrix} \cdot \\ H_3.C_6H_4 \end{matrix} > N.$ Chinon. $N < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_4.CH_3 \end{matrix}^{(\text{-p})}$	tief kirschrot	tief kirschrot
$H_3.$ Chinon. $N < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	kirschrot	tief olivgrün

Am Schlusse dieser leider noch der weiteren Durchführung harrenden Arbeit ist es uns eine Freundespflicht, unserem Mitarbeiter Herrn Max Becke auf das herzlichste zu danken.

Für die Ausführung von Analysen und Titrationen sind wir dem Herrn B. Linke und besonders unserem frühzeitig verschiedenen Kollegen Wilhelm Siegmund zu großem Dank verpflichtet. Ihm gebührt an dieser Stelle ehrendes Gedenken, weil er in der Erforschung der Chinhydrone und in den Methoden der Chinonbestimmung weit mehr erarbeitet hat, als in seinen bescheiden gefaßten Mitteilungen zum Ausdruck kommen konnte.

Wien, im August 1917.

Digitized by Google

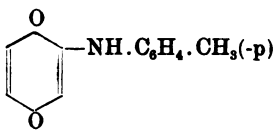
Polymerisationserscheinungen bei den einfachen Monoanilidobenzochinonen;

von *Hermann Suida.*

[Mitteilung aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.]

Gelegentlich der Darstellung von einfachen Monoanilidochinonen[1]) beobachtete ich, daß diese Verbindungen ungemein veränderlich sind und sich nur in reinem und trockenem Zustande dauernd halten. Bei ihrer Titration mit Titanchlorür entstanden noch lange vor der vollständigen Reduktion unlösliche, dunkle Ausflockungen, welche sich vermeiden ließen, wenn in stark verdünnter Lösung gearbeitet wurde. Die verändernde Ursache fand ich in der *Salzsäure*, welche die Titanchlorürlösung enthält, die Veränderung erwies sich bei weiterer Untersuchung als eine *Polymerisation* der *Monoanilidochinone.* Willstätter[2]) hatte bei der Oxydation des Anilinohydrochinons ein schwarzes, unlösliches Nebenprodukt erhalten, wenn er zur Lösung dieser Verbindung Eisenchlorid zufügte. Es ist dies dieselbe oben genannte Wirkung der freien Mineralsäure, und die schwarzen Produkte sind Polymere des Anilinochinons.

Die Untersuchung habe ich zunächst mit dem mir am leichtesten zugänglichen *5-p-Toluidino-1,4-benzochinon*,



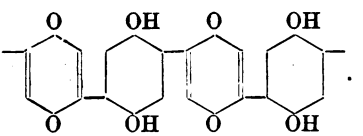
durchgeführt. Die weitere Untersuchung des Gegenstandes wurde durch den Ausbruch des Krieges unterbrochen.

[1]) Vgl. die vorstehende Arbeit.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2592 (1910).

Digitized by Google

Die Chinone selbst neigen infolge ihrer hohen Ringspannung sehr zur Polymerisation und es sind Beobachtungen hierüber schon von Nietzki[1]), Scheid[2]) und Liebermann[3]) mitgeteilt worden; in letzter Zeit hat Willstätter[4]) dieselbe Erscheinung an Orthochinonen festgestellt. Die von Liebermann gewonnenen Polybenzochinone und Polynaphthochinone lieferten bei der Zinkstaubdestillation Diphenyl und Dinaphthyl, was einen Rückschluß auf deren Ringskelett erlaubt. Da außerdem zuerst *Merichinone* entstanden, so dürfte diesen Polymeren eine Kernverkettung ähnlicher Art zugrunde liegen, wie die folgende Formel veranschaulicht:



Die Zahl der Kerne ist jedenfalls größer als zwei, sonst aber ganz unbestimmt. Zweikernige Chinone dieser Art wurden von Barth und Schreder[5]), Hale und Robertson[6]), W. Borsche und B. Scholten[7]) beschrieben. Ich erwähne diese Vorgänge aus dem Grunde, weil ja die Möglichkeit einer ähnlichen Verkettung der Kerne bei der Polymerisation der Monoanilidochinone gegeben ist.

Eine zweite Gruppe von Polymerisationserscheinungen ist durch die Arbeiten von R. Willstätter und seinen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1983 (1879).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1684 (1883).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 966 (1885); vgl. auch: C. Liebermann und M. Ilinki, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 3193 (1885) und L. Rügheimer und M. Hankel, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2176 (1896).

[4]) R. Willstätter und F. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2171 (1911).

[5]) Monatsh. f. Chemie **5**, 603 (1884).

[6]) Zentralbl. **1908**, II, 393.

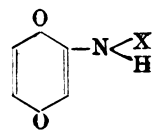
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 598 (1917).

Digitized by Google

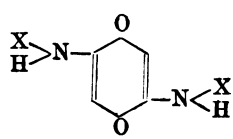
Mitarbeitern über die *Chinonimine*, bzw. über das *Anilinschwarz* bekannt geworden.[1])

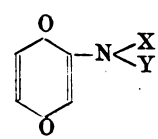
In diesen Fällen wurden indaminartige Verkettungen, in einem Falle auch Anilidochinonverkettung festgestellt. Über eine neuerliche Polymerisation der Anilidochinone ist aber mit Ausnahme eines weiter unten erwähnten Falles nichts bekannt geworden.

Ich konnte feststellen, daß die Polymerisationsfähigkeit eine spezifische Eigenschaft der *primären Monoanilidochinone*,



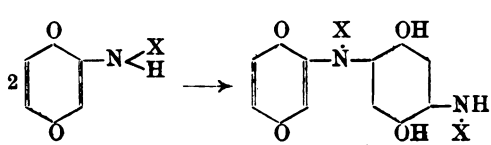
ist, während *Dianilidochinone* und *sekundäre Monoanilidochinone*





keine Neigung zur Polymerisation zeigen.

Das Verhalten dieser Polymerisationsprodukte macht es wahrscheinlich, daß in diesem Falle die —NH-Gruppe mit der noch freien —CO—CH=CH—CO-Gruppe eines zweiten Moleküls reagiert, nicht aber zwei —CO—CH=CH—CO-Gruppen miteinander:

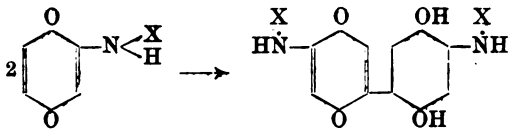


Denn diese, von mir isolierte, dimere, merichinoide Form reagiert auf Säurezusatz weiter unter Selbstreduktion, was bei einer Formulierung dieser Art:

---

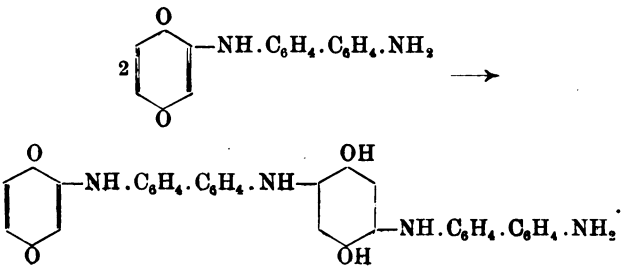
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2665 (1907); **42**, 2147 (1909); **42**, 4118 (1909); **42** 4135 (1909); **43**, 2976 (1910); **44**, 2162 (1911).

Digitized by Google



nicht mehr erklärlich wäre. Bei Zugrundelegung der ersten Formel ist eine weitere Polymerisation an der freien —NH-Gruppe und —CO—CH=CH—CO-Gruppe noch möglich. Die abgeschiedenen Merichinoide lassen sich glatt in ihre Holochinoide überführen. Sie bilden eine sehr nahestehende Analogie zu Willstätters[1]) Emeraldinen.

Eine vereinzelte Beobachtung über die Polymerisation von Monoanilidochinonen liegt in dem von K. Brass[2]) aufgefundenen Umwandlungsprodukt des *Chinonbenzidins* vor. Dieses Additionsprodukt geht beim Erwärmen in Alkohol in ein Substitutionsprodukt über, das ein Vielfaches vom *Monobenzidinochinon* zu sein scheint. Der Umstand, daß in diesem eine freie Aminogruppe vorhanden ist, erklärt die völlige Unbeständigkeit des einfachen Körpers, während in den von mir untersuchten Verbindungen eine immerhin schwerer reaktionsfähige —NH-Gruppe den Angriffspunkt für neue Verkettung (Polymerisation) bildet. Die Verbindung von Brass würde demnach eine einfache oder vielfache Verkettung dieser Art vorstellen:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2665 (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2902 (1913); vgl. auch die in vorstehender Arbeit beschriebene Verbindung aus *Diamidodiphenylmethan* und *Benzochinon*.

Digitized by Google

Polymerisation der Monoanilidochinone.

Die hier gemachten Beobachtungen gelten mit jeweilig geringfügigen Änderungen für alle einfachen, primären Monoanilide, in welchen starke Basen die Komponente bilden.

Die Polymerisation erfolgt schon beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt, bei der Berührung mit heißem Wasserdampf, beim Erhitzen mit verdünnter Essigsäure, beim längeren Kochen in reinem Alkohol[1]) und beim intensiven Belichten kalter alkoholischer Lösungen.

Einheitliche Produkte, bzw. solche von bestimmter Polymerisationsstufe, entstehen unter den genannten Bedingungen nicht.

Die Polymerisation kennzeichnet sich in dem Farbenumschlag der Lösungen von leuchtendem Kirschrot des Monoanilids zu Braun oder Erdfarben. In den meisten Fällen scheidet sich das viel schwerer lösliche Polymere amorph oder undeutlich krystallisiert aus.

Das erste besser aussehende Produkt erhielt ich beim Kochen des *p-Toluylaminobenzochinons* in verdünnter Essigsäure, in welcher es zunächst in Lösung ging, um sich sofort wieder in Form von schwarzen, krystallinischen Massen auszuscheiden.

Die Analyse ergab die Formel $(C_{13}H_{11}O_2N)_x$.

0,1852 g gaben 0,4940 CO_2 und 0,0863 H_2O.
0,2111 g „ 12,4 ccm Stickstoff bei 18° und 739,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_2N$	Gef.
C	73,25	72,75
H	5,15	5,18
N	6,55	6,75

Die Substanz zeigte jedoch keine einheitliche Löslichkeit und keine bestimmbare Molekulargröße.

Rascher und glatter verläuft die Polymerisation durch starke Säuren. Hierbei gelang es bei kurzer Ein-

[1]) Willstätter (a. a. O.) beobachtete eine Zersetzung beim Kochen des Anilinochinons in Alkohol oder Wasser.

Digitized by Google

wirkung von Schwefelsäure auf die alkoholische Lösung des Monoanilids, dieses zum Hauptteil in sein Dimeres überzuführen, welches sich isolieren ließ und wohlcharakterisierte Eigenschaften zeigt.

Zu seiner Gewinnung bedarf es genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen, welche durch viele Versuche ermittelt wurden.

Eine kalte Lösung von 4 g reinem p-Toluylaminobenzochinon in 60 ccm Alkohol (95 Proz.) wird heiß mit 4 ccm Schwefelsäure 1:1 tropfenweise versetzt; unter heftigem Aufkochen erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, worauf nach kurzem Umschütteln rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt wird. Man saugt scharf ab und wäscht mit 60prozentigem Alkohol nach. Das erhaltene violettbraune, in kleinen Nädelchen ausgeschiedene Produkt wiegt trocken 2,75 g. Das entspricht einer Ausbeute von 68,8 Proz. Diese Ausbeute läßt sich bei Wiederholung des Versuches stets erzielen, doch ist das Produkt hin und wieder durch eine grüne, klebrige, in Alkohol schwer lösliche Substanz verunreinigt, welche sich meist, allerdings unter Verlust an Dimerem, durch 95prozentigen Alkohol auswaschen läßt. Die Filtrate sind dunkelbraun gefärbt und enthalten verschiedene Substanzen, über die weiter unten berichtet wird.

Das dimere p-Toluylaminobenzochinon hat das Aussehen und den Glanz von fetter Braunkohle; es ist relativ leicht löslich in heißem Pyridin, Nitrobenzol und Eisessig, wenig löslich in Alkohol, Essigäther, Äther, unlöslich in Chloroform und Kohlenwasserstoffen.

An der Luft zeigt es keinen Schmelzpunkt, weil es autoxydiert, in Kohlensäureatmosphäre schmilzt es glatt bei 265—267°.

0,1976 g gaben 0,5321 CO_2 und 0,0870 H_2O.
0,2128 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 21° und 746 mm Druck.

	Ber. für $(C_{13}H_{11}O_2N)_2$	Gef.
C	73,25	73,44
H	5,15	4,90
N	6,55	6,70

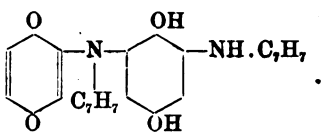
Digitized by Google

Das Molekulargewicht läßt sich am Farbkörper nicht direkt ermitteln, weil kein geeignetes Lösungsmittel zu finden ist, in welchem sich die Verbindung nicht verändert. Denn auch in Pyridin scheint eine Veränderung vor sich zu gehen; das so bestimmte Molekulargewicht schwankte zwischen dem des Monomeren und des Trimeren. Doch gab die analoge Bestimmung des Leukokörpers den gewünschten klaren Aufschluß über die Molekulargröße.

Die Titration des Dimeren mit Titanchlorür läßt sich in viel heißem Eisessig oder heißem Alkohol durchführen, doch muß man rasch arbeiten wegen der in heißer Lösung bald einsetzenden Autoxydation. Die Farbe schlägt beim Titrieren von Violettrot über Grünbraun zu Hellrotgelb um.

	Ber. für $C_{36}H_{22}O_4N_2$	Gef.			
Chinon	25,35	24,86	25,92	25,54	25,82

Daraus folgt, daß das zunächst erhaltene Dimere *halbchinoid* ist und seine Formel läßt sich wie folgt annehmen:



dimeres p-Toluylamino-meri-1,4-benzochinon.

Für diese Annahme spricht:

1. Das Verhalten von Benzochinon gegen sekundäre Amine, indem das vorliegende p-Toluylaminobenzochinon einerseits als sekundäre Base, anderseits als Chinon mit einer freien —CO—CH=CH—CO-Gruppe auftritt.

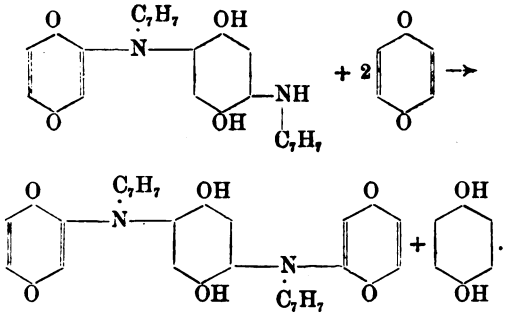
2. Die Eigenschaft des dimeren Merichinons, durch Kochen mit Säuren der Selbstreduktion und weiteren Polymerisation zu unterliegen, was nur so erklärt werden kann, daß das Dimere wiederum gleichzeitig sekundäres Amin und Chinon mit einer freien Gruppe —CO—CH=CH—CO ist. Ein Versuch zeigt das deutlich; löst man das Dimere in heißem Eisessig, teilt dann die Lösung und titriert die eine Hälfte als Standard, so

Digitized by Google

erhält man den Chinonwert des dimeren Merichinoids; fügt man dann zur zweiten Hälfte etwas konz. Salzsäure und erwärmt, so schlägt die Farbe der Lösung unter Abnahme der Farbintensität in Braungrün um. Eine Probe, nach zwei Minuten titriert, gab nur mehr 8,22 Proz. Chinon gegen 25,35 Proz. des Standards.

3. Das Dimere reagiert mit Benzochinon in Eisessig oder Alkohol sofort wieder unter Bildung eines schwarzen krystallisierten Körpers, der sich nicht mehr gut titrieren läßt. Dieser entsteht offenbar durch eine neuerliche Kuppelung des Dimeren mit einem Molekül Benzochinon. In der Mutterlauge findet sich Hydrochinon ($C_6H_6O_2$) vor.

0,5 g dimeres p-Toluylaminobenzochinon (1 Mol) und 0,3 g Chinon (0,25 g = 2 Mol) gaben 0,58 g neue Verbindung (0,62 g berechnet).



0,2050 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 23° und 746,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{32}H_{24}O_6N_2$ (obige Formel)	Gef.
N	5,26	5,64

Die Titration mit Titanchlorür ergab 35,73 Proz. Chinon; der gefundene Wert liegt sicher etwas zu tief.

Parallel wurde zur Umschlagbestimmung reines dimeres Merichinon titriert; es ergab 25,00 Proz. Chinon (berechnet 25,35 Proz.). Es berechnet sich für eine Substanz obiger Formel:

für ein $^3/_3$-Chinoid . . .	61,2 Proz.	Chinon,
„ „ $^2/_3$- „ . . .	40,6 „	„
„ „ $^1/_3$- „ . . .	20,2 „	„

Digitized by Google

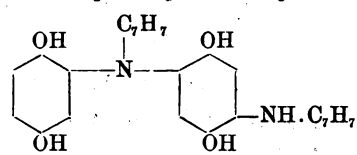
Die Verbindung bleibt bis 400° auch in Kohlensäureatmosphäre unverändert. Mit Basen (p-Toluidin) reagiert sie in hochsiedenden Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Essigsäure) beim Kochen neuerlich, was sich an der Farbenänderung der Lösung zu erkennen gibt und was auf vorhandene, unberührte —CO—CH=CH—CO-Gruppen schließen läßt.

Diese vorläufigen Anhaltspunkte machen die oben angeführte Reaktion sehr wahrscheinlich.

4. Das Dimere verhält sich sonst so wie das Monomere, zeigt dieselbe Unbeständigkeit und die gleichen eigentümlichen Zersetzungen beim Behandeln mit Kalilauge, muß also ein dem Monomeren ganz analog gebauter Körper sein.

5. Das Verhalten gegen Aniline beweist das Vorhandensein einer freien —CO—CH=CH—CO-Gruppe. Nach dem Kochen des Merichinoids mit p-Toluidin in Essigsäure bleibt eine beständige, tiefrotviolette, klare Lösung, während ohne Zusatz von p-Toluidin dimeres Holochinon unter Farbenumschlag zu Olivbraungrün auskrystallisiert.

Dimeres p-Toluylamino-hydrochinon,



erhält man durch Reduktion des dimeren Merichinoids, am bequemsten durch Anwendung von krystallisiertem Zinnchlorür. 2 g dimeres Merichinoid wurden in 80 ccm Alkohol suspendiert und in Siedehitze mit 6 g $SnCl_2.2aq$ reduziert; die Lösung wird hierbei ganz klar und verblaßt zu einem lichten Weinrotgelb. Nun wurden einige Tropfen konz. Salzsäure zugefügt und mit viel Wasser verdünnt, wobei sich das Hydrochinon in hellgelben Flocken ausschied. Zum Unterschied vom Hydrochinon

Digitized by Google

des Monomeren bildet das dimere Hydrochinon kein wasserlösliches salzsaures Salz. Der Suspension wurde das dimere Hydrochinon mit Äther entzogen, der Äther im Kohlensäurestrom abdestilliert, der Rückstand schließlich in Kohlensäureatmosphäre getrocknet.

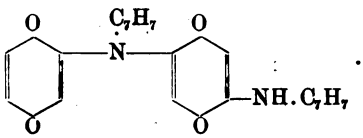
Das so erhaltene dimere Hydrochinon ist löslich in Äther, Alkohol, sehr wenig in heißem Eisessig, unlöslich in Kohlenwasserstoffen und Chloroform. Nitrobenzol löst es unter sofortiger Rückoxydation. Aus Äther erhält man es beim langsamen Verdunsten krystallisiert. Es zeigt in Kohlensäureatmosphäre den Schmelzp. 236—237°.

Die Haltbarkeit der Verbindung ist beschränkt; auch trocken autoxydiert es schon nach 24 Stunden. Die Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol ergab:

	Ber. für $C_{26}H_{24}O_4N_2$	Gef.	
M	428	411	428

Hier ist zu bemerken, daß das dimere p-Toluidinohydrochinon auch entsteht, wenn man monomeres p-Toluidinochinon in stark saurer Lösung reduziert.

Dimeres p-Toluylamino-1,4-holobenzochinon,



Diese Verbindung entsteht aus dem dimeren p-Toluylamino-meri-benzochinon schon durch Autoxydation.

Kocht man das Merichinoid mit wenig Eisessig längere Zeit, so verfärben sich die ungelöst gebliebenen Krystalle und erhalten grünen Metallglanz. Noch deutlicher wirkt Nitrobenzol. Die heiße Lösung des Merichinons in Nitrobenzol ist anfangs schön rotviolett; nach einiger Zeit schlägt die Farbe in Braunviolett um und beim Abkühlen krystallisiert das Holochinon in schwarzvioletten, grün schillernden, kleinen Säulchen aus. Auch in anderen Lösungsmitteln, in denen das Merichinon sehr wenig löslich ist, tritt dieselbe Erscheinung ein.

Digitized by Google

Glatt und sofort erfolgt der Oxydationsvorgang beim Zufügen von Eisenchlorid zur verdünnten alkoholischen Lösung des Merichinons (0,5 g in 100 ccm heißem Alkohol). Das Holochinon fällt dunkelviolett aus und wird durch Umlösen aus heißem Nitrobenzol in seinen charakteristischen Krystallen erhalten.

Das Holochinon ist im allgemeinen noch schwerer löslich als das Merichinon; in Phenol löst es sich mit tiefblauvioletter Farbe.

Es zeigt keinen Schmelzpunkt und bleibt bis 400° unverändert.

Gegen Kalilauge ist es ebenso unbeständig wie die anderen verwandten Verbindungen.

Aus dem Hydrochinon erhält man es durch Eisenchlorid als schwarzvioletten Niederschlag.

Umgekehrt erhält man durch Reduktion des Holochinons glatt das Hydrochinon.

0,1955 g gaben 11,6 ccm Stickgas bei 20,5° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{20}O_4N_2$	Gef.
N	6,6	6,78

Auf direktem Wege konnte das Holochinon nicht titriert werden. Die Bestimmung des Chinongehaltes erfolgte auf 2 Arten:

1. Merichinon wurde in heißem Alkohol vollkommen gelöst, dann mit Titanchlorür eben reduziert; dann wurde eine gemessene, überschüssige Fe'''-Lösung zugefügt, wodurch Oxydation und Ausfällung des Holochinons eintrat, mit Wasser verdünnt und das überschüssige Fe''' mit Titanchlorür und Rhodanindikator zurücktitriert. Aus dem verbrauchten Fe''' ergibt sich der Chinonwert des Holochinons.

	Ber. für $C_{26}H_{20}O_4N_2$	Gef.	
Chinon	50,95	52,52	52,05

2. Merichinon wurde so wie bei 1. in heißem Alkohol gelöst und mit überschüssigem gemessenen Fe''' oxydiert, mit Wasser verdünnt und das überschüssige Fe''' mit Titanchlorür zurücktitriert. Aus dem Fe'''-Verbrauch

Digitized by Google

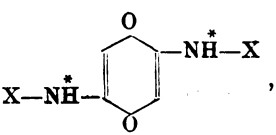
ergibt sich der Unterschied der Chinonwerte des Meri- und Holochinons.

	Ber. Differenz	Gef. Differenz			
Chinon	25,60	23,6	25,6	23,6	25,41

Trotz der großen Umständlichkeit der Methoden ergaben sie doch Werte, welche die Oxydationsstufe der Verbindung feststellen.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, daß die Fortsetzung der Kuppelungen vom dimeren p-Toluidinochinon, wie sie beispielsweise mit Benzochinon durchgeführt wurde, eine große Reihe mehrkerniger Verbindungen von verschiedener Oxydationsstufe liefern muß; infolge des Krieges mußte die Fortsetzung dieser interessanten Untersuchungen vorläufig unterbrochen werden und ich kann nur noch einige Beobachtungen mitteilen, welche für die Auffassung dieser Verbindungen von Wert sein dürften.

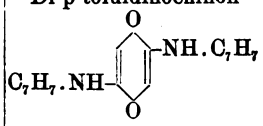
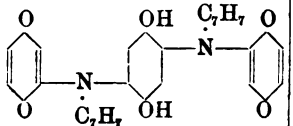
Es war naheliegend, zu untersuchen, ob die sekundären Aminogruppen (*) der bekannten stabilen primären *Dianilidochinone*,



ebenfalls zu weiteren Kuppelungen mit Chinonen Anlaß geben können. Tatsächlich tritt in Gegenwart 50prozentiger Mineralsäure, welche sich bei den Polymerisationen als so wirksam erwiesen hatte, auch hier Reaktion ein. Wie in der vorstehenden Mitteilung erwähnt wurde, zeigen die primären Dianilidochinone das Verhalten sehr schwacher Basen, indem sie in Eisessig mit Schwefelsäure eine salzartige Verbindung einzugehen scheinen. Wird nun ein solches Dianilid in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure 1:1 in Lösung gebracht und in diese Lösung Benzochinon eingetragen, so tritt Reaktion ein und aus der Lösung scheidet sich

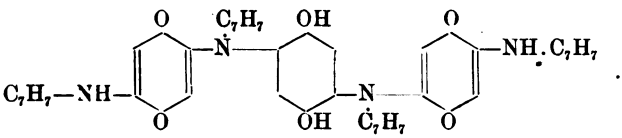
Digitized by Google

beim Abkühlen kein Dianilid mehr aus, beim Verdünnen mit Wasser fällt ein neuer Körper nieder. In der überstehenden Lösung findet sich reichlich Hydrochinon vor, das Benzochinon dürfte also in das Dianilid eingetreten sein. Vergleicht man den so erhaltenen Körper mit dem Ausgangsprodukt und mit der oben beschriebenen Verbindung, welche aus dimerem meri-p-Toluidinochinon mit Benzochinon entsteht, so zeigt sich folgendes:

	Di-p-toluidinochinon 	Körper 	Neue Verbindung
Verhalten gegen KOH	verändert sich nicht	verharzt allmählich unter Schäumen und schwachem Isonitrilgeruch	löst sich glatt auf unter Schäumen und sehr schwachem Geruch; fällt durch Säuren wieder aus
Löslichkeit	Alkohol: heiß sehr wenig Eisessig: heiß schwer Nitrobenzol: heiß leicht	Alkohol: nicht l. Eisessig: heiß sehr wenig Nitrobenzol: heiß leicht, violettbraun	Alkohol: heiß leicht Eisessig: heiß leicht Nitrobenzol: heiß leicht, gelbbraun
Färbung in konz. H_2SO_4	blau (rotstichig)	reinblau	violett
Kuppelung mit p-Toluidin	reagiert nicht	geht in Eisessig bei Gegenwart von p-Toluidin rotviolett in Lösung, ohne wieder auszufallen	reagiert nicht
Kuppelung mit Chinon	reagiert ohne Zusatz starker Mineralsäure in Eisessig auch beim Kochen nicht	reagiert nicht	reagiert nicht

Digitized by Google

Dieser angestellte Vergleich der Eigenschaften deutet darauf hin, daß auch das neue Produkt aus Ditoluidinochinon und Chinon bezüglich der Base gesättigt ist, also keine freie —CO—CH=CH—CO—-Gruppe mehr enthält, während die Verbindung aus dimerem p-Toluidinochinon mit Chinon noch mit Basen reagiert. Anderseits zeigt das Verhalten gegen Lauge, daß die schwach basische Natur einer schwach sauren Platz gemacht hat und gleichzeitig, daß die stabile Dianilidnatur verschwunden ist. Da ferner alle bezüglich der Base gesättigten Polychinone leicht löslich, die bezüglich Chinon gesättigten, bezüglich der Base aber ungesättigten Polychinone schwer löslich erscheinen, so könnte die neue Verbindung einem Körper mit der folgenden Typenformel entsprechen:



Jedenfalls scheint auch von den Dianiliden ein Weg zu den Polychinonaniliden zu führen, was für die Erkenntnis der Vorgänge bei der Anilinschwarzbildung von Interesse sein dürfte.

Auch die Monoanilide reagieren in Gegenwart von Schwefelsäure mit Chinon zu Triphenylaminderivaten der vorgenannten Art, doch mußte ich von der Verfolgung dieser Reaktion vorderhand Abstand nehmen.

Polymerisationsprodukte anderer Art.

Aus den Filtraten von der Darstellung des dimeren p-Toluylaminomeribenzochinons schied sich hin und wieder ein laubgrüner Körper ab, der in kaltem Alkohol sehr wenig löslich und noch zum Teil chinoid ist; sein Schmelzpunkt war nur in Kohlensäure zu beobachten und lag bei 156—158°; er löst sich in Pyridin mit dunkelgrüner Farbe und gibt bei der Oxydation mit $Fe^{\cdots}$-Salz ein schwarzes Chinon. In Alkohol löst er sich auf Zusatz

Digitized by Google

von Schwefelsäure oder Salzsäure allmählich auf, gleichzeitig entfärbt sich die Lösung jedoch unter Selbstreduktion. Gegen Kalilauge zeigt er das Verhalten der übrigen Verbindungen. Sein Chinongehalt ließ sich nicht sicher feststellen, weil er in Lösung sofort der Selbstreduktion unterliegt. Das beweist der folgende Versuch: Eine gewogene Menge Substanz wurde in kochendem Alkohol gelöst, die erste Hälfte sofort mit Titanchlorür titriert, die zweite Hälfte nach 2 Minuten langem Kochen:

I. Hälfte ergab: Chinon 11,39 Proz.
II. Hälfte ergab: Chinon 5,92 Proz.

Titriert man in Eisessig, so scheidet sich das Reduktionsprodukt in weißen Flocken aus.

Nitrobenzol oxydiert den grünen Körper zu einem violettbraunen Chinon.

Der Anfangswert an Chinon läßt sich bei dem grünen Körper mit 10—11 Proz. Chinon ungefähr ermitteln. Er scheint ein höher polymeres p-Toluylaminomeribenzochinon zu sein.

Die Filtrate des dimeren Merichinons lassen sich, soweit kein grüner Körper ausgeschieden wird, mit Äther so ausschütteln, daß im entfärbten, wäßrigen Teil keine organische Substanz zurückbleibt. Die Ätherlösungen sind in Durchsicht braun, in Aufsicht grünblau mit herrlicher Fluorescenz. Ihr Rückstand ist nicht einheitlich. Beim Schütteln mit $Fe^{\cdots}$-Lösung fällt sofort schwarzes, amorphes Chinon aus, während der Äther völlig entfärbt wird. Dieselben schwarzen Chinone erhält man beim Zufügen von Eisenchlorid zu den alkoholischen Filtraten des dimeren Merichinons.

Diese schwarzen Chinone haben noch Neigung zu Selbstreduktion, was gleichzeitige Weiterverkettung bedingt; denn sie lösen sich in keinem Lösungsmittel glatt auf, gehen aber auf Zusatz von starker Mineralsäure beim Kochen mit Alkohol unter Farbkraftabnahme in Lösung.

Ich versuchte bei diesen Verbindungen annähernd

Digitized by Google

die Molekulargröße festzustellen, was nur in der Form ihrer Leukokörper (Hydrochinone) möglich war.

1. Die braunen Mutterlaugen von der Darstellung des dimeren Merichinons wurden mit überschüssigem $Fe^{\cdots}$ oxydiert, das schwarze, amorphe Chinon mit kaltem Alkohol und Wasser gut gewaschen, hierauf mit Eisessig angerieben und mit Zinkstaub reduziert, wobei alles in Lösung ging. Die kaffeebraune, mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther im Vakuum verdampft. Der hellbraungrüne, pulverige Rückstand, der in Alkohol spielend mit starker Fluorescenz löslich ist, wurde direkt der Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol unterzogen.

	Ber. für $C_{39}H_{35}O_6N_3$	Gef.
M	641	673,642

Dies macht es wahrscheinlich, daß in den Mutterlaugen trimere Verbindungen auf tiefer Oxydationsstufe vorhanden waren.

2. Andere Versuche gingen von der Beobachtung aus, daß starke Salzsäure[1]) auf das monomere p-Toluylaminobenzochinon stärker polymerisierend einwirkt als Schwefelsäure 1:1, welche vorwiegend (70 Proz.) dimere Verbindung liefert. In der Hoffnung, auf diese Weise nur trimere oder höhere polymere Verbindungen zu bekommen, wurde monomeres Monoanilid in Eisessig heiß gelöst und zur Lösung das gleiche Volumen konz. Salzsäure zugefügt, wobei die Lösung über Tiefblau und unter vorübergehender Ausscheidung blauer Krystalle allmählich verblaßte und schließlich ganz lichtbraungrün wurde. Beim Eingießen in Wasser schied sich das Produkt in hellgrüngelben Flocken aus. Es wurde mit Äther der Lösung entzogen, der Äther mit Bariumcarbonat entsäuert, dann getrocknet und im Vakuum ab-

[1]) Eine reduzierende Wirkung der Salzsäure unter Eintritt von Halogen in das Chinon kommt hier nicht in Frage, weil die Endprodukte halogenfrei waren und weil auch Schwefelsäure dieselbe, wenn auch nicht so starke Wirkung zeigte.

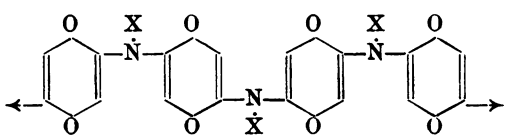
Digitized by Google

destilliert. Der trockne Rückstand, der mit Oxydationsmitteln sofort schwarze Chinone liefert, also ein Leukokörper ist, wurde der Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol unterworfen.

Bei wiederholten Versuchen schwankten die Molekulargewichte zwischen 450 und 550. Auch wenn die Salzsäure bei der Polymerisation weggelassen wurde und das aus Eisessig gewonnene, noch stark chinoide, polymere Produkt mit Zink reduziert und die so erhaltene Leukoverbindung untersucht wurde, erhielt ich stets dieselben, zwischen zwei Substanzeinwürfen stark schwankenden Zahlen.

Daraus darf geschlossen werden, daß zum Teil dimere Verbindungen entstehen, die wieder ihren Sauerstoff für höhere Polymerisation abgeben, so daß schließlich in der Lösung fast vollständig reduzierte dimere, trimere und wohl auch höher polymere p-Toluylaminomeribenzochinone enthalten sind.

Jedenfalls hat man hier einen der Anilinschwarzbildung analogen Vorgang, und es wäre bei weiterer Verfolgung der Verkettung möglich, beliebig hoch polymerisierte Anilin-, Toluidin-, usw. -schwarze von folgendem Typus herzustellen:



Wie schon eingangs erwähnt wurde, zeigen alle einfachen Monoanilidochinone, die ich unter den Händen hatte, die gleiche Eigenschaft der Polymerisation. Diese ist nicht etwa auf die p-Verbindungen beschränkt. *Anilinochinon, o-Anisylaminochinon* verhalten sich wie das beschriebene p-Toluidinochinon. *Pseudocumylaminochinon* polymerisiert besonders leicht. Dieses grellrote Mono-

Digitized by Google

anilid[1]) wandelt sich schon im trocknen, reinen Zustand beim Erhitzen im Vakuum auf 60° um. Erwärmt man seine konzentrierte, leuchtend rote alkoholische Lösung, so polymerisiert es oft schon nach einigen Sekunden. Unter den gleichen Bedingungen wie beim p-Toluidinochinon liefert es ein braunschwarzes, krystallisiertes dimeres Merichinon.

Wien, im August 1917.

Über Anilidochinone aus Benzochinon und den Nitranilinen;

von *Guido Meyer* und *Hermann Suida.*

Die Nitraniline geben mit Benzochinon je nach den eingehaltenen Reaktionsbedingungen entweder *Monoanilide* oder *Dianilide.* Die Kuppelung dieser Komponenten erfolgt nicht so leicht wie bei den einfachsten Anilinbasen. Während für diese im allgemeinen die Regel gilt, daß die Monoanilide nur in kalter wäßriger Lösung entstehen, in Alkohol sich aber sofort Dianilide bilden[2]), reagieren die Nitraniline erst in heißer wäßriger Lösung (ohne daß hier Polymerisation eintreten würde) oder bei wochenlanger Einwirkung der salzsauren Salze unter Bildung von *Monoanilidochinonen.* Die *Dianilidochinone* entstehen in alkoholischer Lösung in der Kälte nur sehr langsam, in der Hitze rascher, in Eisessiglösung am schnellsten.

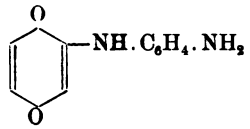
Die Untersuchung dieser Reaktion wurde ursprünglich in der Absicht unternommen, aus den erwarteten

[1]) Vgl. die Beschreibung dieses Körpers in vorstehender Arbeit.

[2]) Vgl. vorstehende Mitteilung über Anilidochinone von Hermann Suida und Wilhelm Suida.

Digitized by Google

Mono- und Dinitranilidochinonen — (insbesondere der Para- und Metaverbindung) — durch Reduktion zu den einfachsten *Aminophenylenaminochinonen* zu gelangen, welche



auf direktem Wege, aus den Diaminen und Chinon, nicht zu erhalten waren.[1]) Die Reduktionsprodukte waren aber nicht haltbar und unterlagen sofort der Polymerisation.

Entsprechend der schwach basischen Natur der Nitraniline ist bei dem trägen Verlauf der Reaktion mit Benzochinon die Zwischenstufe der Additionsverbindungen deutlich zu beobachten. A. Hebebrand[2]) hat seinerzeit über solche Additionsverbindungen des p- und o-Nitranilins mit Chinon Angaben gemacht. Aus m-Nitranilin und Chinon soll angeblich kein Additionsprodukt entstehen. Niemeyer[3]) wiederholt diese letzte Behauptung. Wir konnten in kalter alkoholischer Lösung gerade nur mit m-Nitranilin die Ausscheidung eines Additionsproduktes von 1 Mol Chinon mit 1 Mol m-Nitranilin beobachten. Die Additionsverbindungen dürften sich also wohl in allen Fällen bilden, nur hängt es eben von der gewählten Lösungskonzentration und Temperatur ab, ob sich das eine oder andere Additionsprodukt ausscheidet.

In *kalter wäßriger Lösung* konnten wir eine Reaktion zwischen Nitranilinen und Chinon nur dann beobachten, wenn die Nitraniline in Form ihrer salzsauren Salze in Gegenwart überschüssiger Salzsäure verwendet wurden. Nach einigen Stunden schieden sich bei allen drei Nitranilinen hellbraunrote krystallisierte Additionsverbindungen

---

[1]) Vgl. J. Leicester, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2793 (1890), welcher bei der Einwirkung von Chinon auf o-Diamine ein schwer trennbares Gemisch von Substanzen erhielt.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1974 (1882).

[3]) Diese Annalen **228**, 322 (1885).

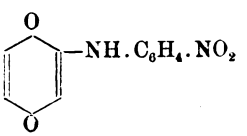
Digitized by Google

aus. Diese werden durch kochendes Wasser teilweise in Chinon und Nitranilin zerlegt, teilweise in Substitutionsprodukte übergeführt. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie im Gegensatz zu den Substitutionsprodukten keine Farbenreaktion. Läßt man die Additionsverbindungen in der ursprünglichen Lösung weiter stehen, so verwandeln sie sich im Verlaufe von einigen Tagen in Substitutionsprodukte und zwar in Monoanilide. Die Farbe wird hierbei dunkelbraun. Nach 4 Wochen wurde die Krystallisation gesammelt, mit Alkohol-Äther gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Der o-Körper wurde zur Kontrolle analysiert.

0,1938 g gaben 0,4185 CO_2 und 0,0572 H_2O.
0,3738 g „ 38,5 ccm Stickgas bei 16° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_8O_4N_2$	Gef.
C	59,00	58,9
H	3,30	3,3
N	11,48	11,7

In heißer wäßriger Lösung entstehen aus den Nitranilinen und Benzochinon sofort die Mononitranilidochinone:



Die Para- und Metaverbindung wurde auf folgende Art gewonnen:

2 Mol Benzochinon wurden in der 40fachen Menge Wasser suspendiert und nach Zusatz von 1 Mol Nitranilin am Rückflußkühler einige Stunden im Glycerinbade gekocht. Während anfangs fast alle suspendierte Substanz in Lösung geht, scheidet sich bald das Reaktionsprodukt in dunkelbraunen krystallinischen Massen aus. Der Niederschlag wird in der Hitze filtriert, zuerst mit heißem Wasser, dann mit kaltem Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen. In den Mutterlaugen findet sich noch etwas unverändertes Nitranilin und die bei der Reaktion entstandene ganze Menge von Hydrochinon vor. Das ge-

Digitized by Google

trocknete Reaktionsprodukt wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Para- und Metaverbindung sind dunkelbraun und krystallisieren schlecht. Die Rohprodukte sind sehr rein und werden in einer Ausbeute von 80—90 Proz. der Theorie erhalten. Die Löslichkeit des m-Körpers ist etwas größer als die des p-Körpers. Äther, Ligroin, Benzol und Aceton lösen gar nicht; Alkohol, Essigsäure, Chloroform und Pyridin lösen wenig, Nitrobenzol löst heiß sehr leicht.

p-Verbindung:

0,2123 g gaben 0,4388 CO_2 und 0,0611 H_2O.
0,3275 g „ 34,6 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_8O_4N_2$	Gef.
C	59,0	59,1
H	3,3	3,2
N	11,48	11,7

m-Verbindung:

0,1736 g gaben 0,3743 CO_2 uud 0,0500 H_2O.
0,3012 g „ 30,5 ccm Stickgas bei 16° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_8O_4N_2$	Gef.
C	59,0	58,8
H	3,3	3,2
N	11,48	11,4

Die Orthoverbindung mußte in etwas verdünnterer Suspension hergestellt werden. Es wurde die 50fache Menge Wasser vom verwendeten Chinon genommen. Die Reaktion dauert hier länger und geht nicht glatt zum Monoanilid. Es entstehen etwa 60 Proz. Monoanilid, 30 Proz. des oben genannten Additionsproduktes und der Rest bleibt nicht umgesetzt. Das Additionsprodukt wird durch etwa 20maliges Auskochen mit heißem Wasser zum größten Teil entfernt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol-Äther wird in wenig heißem Nitrobenzol gelöst und nach dem Erkalten durch Zusatz von Äther die Ausscheidung der reinen Verbindung befördert. Die Löslichkeit der o-Verbindung ist in Nitrobenzol wesentlich, in den anderen angeführten Lösungsmitteln um ein Geringes größer als die der m-Verbindung.

Digitized by Google

0,2111 g gaben 0,4552 CO_2 und 0,0589 H_2O.
0,1539 g „ 16,3 ccm Stickgas bei 23° und 748 mm Druck.
0,2927 g gaben 31,1 ccm „ „ 20° „ 742 mm „

	Ber. für $C_{12}H_8O_4N_2$	Gef.	
C	59,0	58,8	—
H	3,3	3,1	—
N	11,48	11,7	11,8

Alle drei Nitranilidochinone geben mit Schwefelsäure zuerst eine rotviolette Färbung, die beim Erhitzen in Blau übergeht, beim Verdünnen mit Wasser graublau wird.

Konzentrierte Salpetersäure färbt rot, beim Erhitzen gelb.

Die Schmelzpunkte der Verbindungen sind nicht scharf zu beobachten und liegen in allen drei Fällen zwischen 290—300°.

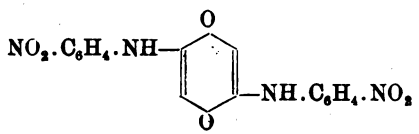
In kalter alkoholischer Lösung erfolgt auch bei hoher Konzentration und mehrwöchentlicher Einwirkung keine Bildung von Anilidochinonen. Para- und Orthonitranilin bleiben hier gegen das Benzochinon ganz indifferent. In der Lösung, welche Metanitranilin enthielt, schied sich allmählich das schön krystallisierte Additionsprodukt aus. Zu seiner Identifizierung wurde es mit sehr verdünnter schwefliger Säure zerlegt. Hierbei entsteht die dem Chinon äquivalente Menge Hydrochinon und das Metanitranilin wird rückgebildet.

Das mit wenig kaltem Alkohol gewaschene und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Additionsprodukt (1,1 g) wurde mit schwefliger Säure kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ 0,51 g Hydrochinon. Im wäßrigen Teil war nur reines Metanitranilin enthalten.

	Ber. für $C_6H_8O_2N_2.C_6H_4O_2$	Gef.
Hydrochinon	0,492	0,51

In heißer alkoholischer Lösung entstehen nach mehrstündiger Einwirkung die *Dinitranilidobenzochinone*:

Digitized by Google



Bei Verwendung von 3 Mol Benzochinon und 2 Mol Nitranilin werden 90prozentige Ausbeuten erhalten.

Die alkoholische Lösung der Komponenten scheidet beim Kochen das Kondensationsprodukt krystallinisch aus. Die ausgeschiedenen Körper werden mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Schmelzpunkte sind nicht zu beobachten. Die drei isomeren Verbindungen zersetzen sich zwischen 310—360°.[1]) Die Dianilide sind noch schwerer löslich als die Monoanilide. Nur in heißem Nitrobenzol sind sie in erheblicher Menge löslich. Die Dianilide sind weniger tief gefärbt als die Monoanilide und krystallisieren sehr gut, der Para- und Orthokörper in regelmäßigen Stäbchen, der Metakörper in mikroskopischen Nädelchen.

In fast quantitativer Ausbeute entstehen die Dinitranilidochinone *in heißem Eisessig.* Nach mehrstündigem Kochen wird die Hauptmenge beim Erkalten krystallisiert ausgeschieden, der Rest durch Verdünnen mit Wasser gewonnen. Es entstehen keine höheren Kondensationsprodukte.

Die Dinitranilidochinone färben konzentrierte Schwefelsäure braungrün, beim Erhitzen violett, Salpetersäure braun, beim Erhitzen rot.

p-Verbindung:

0,3315 g (in Alkohol dargestellt) gaben 43,2 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

0,1883 g (in Eisessig dargestellt) gaben 0,3544 CO_2 u. 0,0477 H_2O.

0,2893 g gaben 39,1 ccm Stickgas bei 22° u. 736 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_6N_4$	Gef. Alkohol	Gef. Eisessig
C	56,82	—	56,5
H	3,18	—	3,1
N	14,74	14,9	14,8

[1]) J. Leicester (a. a. O.) hat den Orthokörper dargestellt und seinen Schmelzpunkt mit 305° angegeben. Wir können diese Beobachtung nicht bestätigen.

Digitized by Google

m-Verbindung:

0,2142 g (in Alkohol dargestellt) gaben 0,4478 CO_2 u. 0,0613 H_2O.
0,3187 g gaben 41,6 ccm Stickgas bei 17° u. 750 mm Druck.
0,1510 g (in Eisessig dargestellt) gaben 0,3160 CO_2 u. 0,0448 H_2O.
0,1973 g gaben 26 ccm Stickgas bei 17° u. 750 mm Druck.
0,2978 g „ 38,6 „ „ „ 16° „ 750 mm „

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_6N_4$	Gef. Alkohol	Eisessig	
C	56,82	57,0	57,1	
H	3,18	3,2	3,3	
N	14,74	14,9	15,0	14,9

o-Verbindung:

0,2399 g (in Alkohol dargestellt) gaben 31,6 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.
0,2510 g (in Eisessig dargestellt) gaben 0,5218 CO_2 u. 0,0700 H_2O.
0,3198 g gaben 43,2 ccm Stickgas bei 21° u. 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_6N_4$	Gef. Alkohol	Eisessig
C	56,82	—	56,7
H	3,18	—	3,1
N	14,74	15,0	14,9

Die Nitranilidochinone und Dinitranilidochinone werden durch Reduktionsmittel schwer angegriffen. Mit gelinden Reduktionsmitteln lassen sie sich nicht reduzieren. Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure werden die Dinitranilidochinone in *Phenylendiamin* und *Aminophenylenaminohydrochinon* gespalten analog der von R. Willstätter und R. Majima[1]) beobachteten Spaltung des Dianilidochinons in Anilinohydrochinon und Anilin. Das Paraphenylendiamin konnten wir durch Ausschütteln mit Äther und Überführung in sein Diacetylderivat (Schmelzpunkt 191°) nachweisen. Die gesuchte Hydrochinonbase ließ sich aber nicht isolieren. Sie hält hartnäckig Zinn zurück und autoxydiert an der Luft sofort zu einem blauschwarzen Körper, aus dessen Analysen kein Bild über seine Zusammensetzung gewonnen werden konnte. Er läßt sich nicht mehr zum löslichen Hydrochinon reduzieren, muß also durch gleichzeitige Oxydation und Verkettung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2588 (1910).

Digitized by Google

(Polymerisation) entstanden sein. Ganz dieselben Körper entstanden auch bei der Reduktion der Nitranilidochinone.

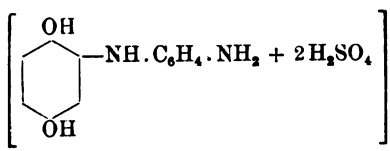
Bezüglich der Polymerisation verweisen wir auf die Beobachtung von Brass[1]) und die beiden vorstehenden Arbeiten.

In einem Falle, beim p-Nitranilidobenzochinon, konnten wir bei der Reduktion ein ziemlich aschefreies Sulfat der Hydrochinonbase isolieren. Das Nitranilidochinon wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das klare Filtrat nach Zusatz von Schwefelsäure eingeengt; alsbald schied sich ein in langen prismatischen Nadeln krystallisierendes Sulfat ab, das mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet haltbar blieb.

0,2892 g gaben 0,3691 CO_2, 0,1273 H_2O und 0,0025 Asche.
0,2150 g „ 0,2387 $BaSO_4$

Ber. für $C_{12}H_{12}O_2N_2.2H_2SO_4$		Gef.
C	34,93	35,11
H	3,91	4,89
H_2SO_4	47,58	46,64

Aus den Zahlen läßt sich ein Disulfat der einfachen Hydrochinonbase formulieren:



Eine Isolierung der Base ist uns auch in diesem Falle nicht gelungen. Die weiteren Versuche in dieser Richtung wurden nach vielen vergeblichen Bemühungen, die Base zu isolieren, aufgegeben.

Wien, im September 1917.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2902 (1913).

Digitized by Google

Über die Einwirkung der isomeren Chlormethylaniline auf Benzo- und Toluchinon.

von *Heinrich Teutscher.*

[Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien.]

(Eingelaufen am 7. Oktober 1917.)

Im Anschlusse an die vorstehenden Mitteilungen über Anilidochinone von H. Suida und W. Suida berichte ich über die Einwirkung der Chlormethylaniline auf Benzochinon und Toluchinon. Mit Rücksicht darauf, daß in den Eiweißkörpern eine sekundäre aromatische Aminogruppe bei der Anfärbung mit Chinonen mit diesen unter Bildung anilidochinonartiger Körper reagieren dürfte[1]), beanspruchen die sekundären Anilidochinone besonderes Interesse. Aus demselben Grunde ist es wesentlich, unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen zu arbeiten, wie dies beim Anfärben der Wolle geschieht.

Die Chlormethylaniline geben in *wäßriger*, schwach essigsaurer Lösung mit Benzochinon und Toluchinon *ausschließlich Monoanilide.* Die Reaktion verläuft in bekannter Weise unter gleichzeitiger Reduktion eines Moleküls Chinon zu seinem Hydrochinon.

Additionsprodukte konnten bei der Reaktion nicht isoliert werden; doch entstehen sie unzweifelhaft zunächst, was sich an den unbeständigen Zwischenfarben deutlich erkennen läßt.

In *alkoholischer* Lösung entstehen mit *Benzochinon durchwegs Dianilide*, während *Toluchinon nur* ein *Monoanilid* liefert. Auch bei dieser Reaktion, bei welcher 2 Mol. Chinon zu Oxydationszwecken verbraucht werden, deuten die Farbenumschläge auf die intermediäre Bildung von Additionsprodukten.

[1]) Vgl. W. Suida, Zeitschr. f. physiol. Chem. 85, 308. (1913).

Digitized by Google

Die Monoanilide sind in Substanz und in Lösung viel tiefer gefärbt als die Dianilide. Das o-Chlormethylanilin reagiert unter allen Umständen am trägsten, das p-Derivat am raschesten.

Toluchinon ist ein schwächeres Oxydationsmittel als Benzochinon; dies äußert sich in dem viel langsameren Verlauf der Reaktion mit den Anilinbasen.

Anderseits schwächt der Eintritt weiterer Halogenatome in die Basen die Reaktionsfähigkeit der NH-Gruppe. Ich habe dies bei der Einwirkung von 2,4 Dichlor-methylanilin auf Chinon festgestellt. Unter diesen Umständen kann man vorteilhaft statt des Chinons für den Oxydationszweck ein anderes Oxydationsmittel zusetzen; ich konnte mit Vorteil Wasserstoffsuperoxyd dazu verwenden.

Experimenteller Teil.

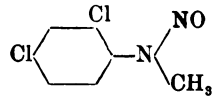
Die drei isomeren Monochlormethylaniline wurden aus den entsprechenden Chloranilinen durch Methylieren mit Jodmethyl und nachfolgende Reinigung über die Nitrosamine hergestellt. Die isolierten sekundären Basen wurden endlich mit Wasserdampf destilliert, mit Ätzkali getrocknet und so rein als farblose Öle erhalten.

Zur *Darstellung des 2,4-Dichlormethylanilins* wurde von Acetanilid ausgegangen, dieses nach F. Beilstein und A. Kurbatow[1]) in eisessigsaurer Lösung bis zur berechneten Gewichtszunahme chloriert, dann mit einem starken Überschuß von Lauge versetzt und Wasserdampf eingetrieben. Die Verseifung erfolgt glatt und das 2,4-Dichloranilin geht in Form farbloser Nadeln über. Die Einwirkung von Jodmethyl auf die Base erfolgt weit langsamer als bei den monochlorsubstituierten Anilinen. Das 2,4-Dichloranilin vom Schmelzp. 63° wurde mit der berechneten Menge Methyljodid auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt, bis nach 2—3 Stunden die Flüssigkeit ganz erstarrt war. Das entstandene jod-

[1]) Diese Annalen **182**, 95 (1876).

Digitized by Google

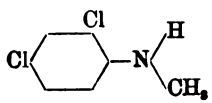
wasserstoffsaure Salz wurde in Wasser gelöst und die Base mit Lauge ausgefällt. Zur weitern Reinigung wurde wieder das Nitrosamin hergestellt.

2,4-Dichlormethylphenylnitrosamin, 

Das rohe 2,4-Dichlormethylanilin wird in überschüssiger verd. Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung und starkem Schütteln die berechnete Menge Natriumnitritlösung eingetropft. Das Nitrosamin scheidet sich in Form weißer Flocken ab, die rasch mit Äther ausgeschüttelt werden. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine feste dunkelbraune Masse, aus dicht verfilzten Nadeln bestehend. Aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert bildet das Nitrosamin feine, lange, hellstrohgelbe Nadeln von seidenähnlichem Glanze; der Schmelzpunkt liegt bei 50,5°; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, und mit Wasserdämpfen nur in geringem Maße flüchtig. Der Körper gibt, mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, eine tiefblaue Lösung; auf Zusatz von Wasser schlägt die Farbe in Purpurrot um unter Abscheidung eines feinen braunroten Niederschlags; versetzt man dann mit Alkali, so wird die frühere Blaufärbung wiederhergestellt. Die Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefert das entsprechende Dichlorhydrazin, ein schwach bräunlich gefärbtes Öl, dessen salzsaures Salz farblose Krystalle bildet.

0,2662 g gaben nach Liebig 0,3728 AgCl.
0,1437 g „ 16,9 ccm Stickgas bei 14° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_6N_2OCl_2$	Gef.
Cl	34,63	34,64
N	13,65	13,70

2,4-Dichlormethylanilin, 

Zu dem Gemisch von Zinnspänen und Salzsäure wird das Nitrosamin in kleinen Portionen zugesetzt und jedes-

Digitized by Google

mal gut durchgeschüttelt und eventuell gekühlt, bis klare Lösung eingetreten ist. Etwa sich bildendes Zinndoppelsalz der Base wird durch Wasserzusatz in Lösung gebracht. Schließlich wird filtriert, mit Lauge gesättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Dichlormethylanilin geht mit den Wasserdämpfen als fast farbloses Öl über und wird mit Ätzkali getrocknet. Nach längerem Stehen in der Kälte erstarrt es zu einer farblosen Krystallmasse. Die Krystalle, kurze, prismatische Säulen schmelzen bei 25°. Zur Kontrolle wurde das

Acet-2,4-dichlormethylanilin

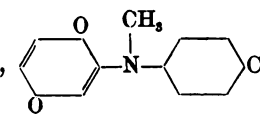
hergestellt. Das 2,4-Dichlormethylanilin wird in gewöhnlicher Weise mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure unter guter Kühlung acetyliert und das Reaktionsprodukt nach einiger Zeit in Eiswasser gegossen. Der acetylierte Körper scheidet sich dabei als weißer, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert wird. Er bildet farblose, glänzende, rhombische Blättchen vom Schmelzp. 88°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0,3663 g gaben 21,4 ccm Stickgas bei 24° und 746 mm Druck.
0,2131 g „ 0,3877 CO_2 und 0,0802 H_2O.

	Ber. für $C_9H_9ONCl_2$	Gef.
N	6,42	6,39
C	49,54	49,61
H	4,12	4,20

A. Monoanilide.

Parachlormethylanilidochinon,



Entsteht beim Vereinigen der beiden Komponenten im Verhältnis 2 Chinon : 1 Chloranilin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Man verfährt dabei zweckmäßig in folgender

Digitized by Google

Weise: 6,1 g Chinon werden, eventuell unter schwachem Erwärmen, in 1,2 Liter Wasser gelöst (etwa $^1/_2$prozentige Lösung) und nach dem Abkühlen mit 10—20 ccm verd. Essigsäure (50 Proz.) versetzt. Dann läßt man unter fortwährendem Rühren die in einigen Kubikzentimeter Alkohol gelösten 4 g p-Chlormethylanilin langsam eintropfen. Die gelbe Farbe der Chinonlösung verwandelt sich rasch über Grün in ein immer dunkler werdendes Rot, unter gleichzeitiger Abscheidung des Monoanilids in Form büschelförmig zusammengesetzter, mikroskopischer Nadeln. Ist alles Chloranilin zugetropft, so läßt man einige Stunden ruhig stehen, um die Abscheidung zu vervollständigen, und saugt dann ab. Der Niederschlag wird mehrmals in lauem Wasser suspendiert und schließlich mit Petroläther gewaschen. Das wäßrige Filtrat hinterläßt nach dem Abdampfen neben Spuren von Chinon und viel Hydrochinon eine schwarze unlösliche Masse.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure stellt der Körper ein dunkelrotes krystallinisches Pulver vor, das bei 145° ohne Zersetzung zu einer dunklen Flüssigkeit schmilzt. Unter dem Mikroskop erscheint er in Form von braunroten, gedrungenen, prismatischen Säulen, zu kleinen Büscheln vereinigt. Das Anilid ist in kaltem Wasser und in Petroläther schwer löslich, ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Aceton. Es krystallisiert aus Essig und Benzol in Nadelbüscheln, aus Äther in gedrungenen Prismen von dunkelroter Farbe. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine *dunkelrote* Lösung, deren Farbe nach einigen Minuten in *Grünschwarz* umschlägt. In konz. Salzsäure und Salpetersäure ist der Körper mit kirschroter Farbe löslich; Lauge ist ohne Einwirkung. In wenig konz. Salzsäure gelöst und mit Ferrocyankaliumlösung versetzt, gibt er einen dunkelvioletten Niederschlag. Selbst gelinde Reduktionsmittel reduzieren leicht zu dem farblosen Leukokörper, der nach einiger Zeit

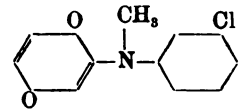
Digitized by Google

durch den Sauerstoff der Luft wieder rückoxydiert wird. Die Ausbeute betrug rund 80 Proz. der theoretischen.

0,1102 g gaben 5,3 ccm Stickgas bei 12° und 760 mm Druck.
0,1300 g „ 6,6 ccm „ „ 21° „ 746 mm „ .
0,1258 g „ 0,2915 g CO_2 und 0,0464 H_2O.
0,2143 g „ nach Liebig 0,1257 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_2NCl$	Gef.	
C	63,03	63,18	—
H	4,04	4,12	—
N	5,65	5,71	5,64
Cl	14,34	14,51	—

Metachlormethylanilidochinon,



Wird völlig analog dem Parachlormonoanilid erhalten. Die Reaktion geht aber hier weit weniger rasch vor sich; das zugesetzte Metachlormethylanilin bleibt einige Zeit in Form kleiner Öltröpfchen ausgeschieden, die durch gelöstes Anilid rot gefärbt sind. Man erhält dadurch leicht verschmierte Produkte, die schwer zu reinigen sind. Diesem Übelstande kann durch Arbeiten in stärker verdünnter Lösung (etwa $^1/_{10}$ prozentiger Chinonlösung) abgeholfen werden, wodurch die Reaktion wohl etwas verlangsamt, dafür aber ein reines Endprodukt erhalten wird.

Unter gutem Durchschütteln wird der Chinonlösung die berechnete Menge der Base allmählich zugefügt. Aus der dunkelroten Lösung scheidet sich das Monoanilid nach 24—48 Stunden in reichlicher Menge als flockiger dunkler Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und erst mit wenig lauwarmem Wasser, dann mit Petroläther gewaschen. Das Filtrat scheidet beim längeren Stehen noch kleine Mengen des Anilids auf der Oberfläche aus. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, bildet der Körper ein dichtes rotbraunes Pulver, das bei 120° stark einschrumpft und bei 127° schmilzt. Es ist im allgemeinen etwas leichter löslich als das Parachlormono-

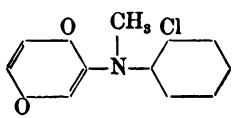
Digitized by Google

anilid. Das Anilid ist schwer zur Krystallisation zu bringen. Eine gesättigte wäßrige Lösung scheidet nach einigen Wochen ruhigen Stehens federnähnliche rote Krystalle an den Wänden des Gefäßes ab, während die Flüssigkeit farblos wird.

In konz. Schwefelsäure ist der Körper mit *violettroter* Farbe löslich; nach einigen Minuten schlägt die Farbe in *Dunkelgrün* um. Die alkoholische Lösung wird durch Natronlauge braun, unter Ausscheidung grauer Flocken. In konz. Salz- und Salpetersäure ist das Anilid mit dunkelroter Farbe löslich. Ferrocyankaliumlösung fällt aus der Lösung in wenig konz. Salzsäure einen hellvioletten Niederschlag. Reduktion zu einer farblosen Lösung tritt leicht ein. Ausbeute rund 70 Proz. der theoretischen.

0,0925 g gaben 4,8 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.
0,1224 g „ 6,1 ccm „ „ 16° „ 746 mm „ .
0,1102 g „ 0,2556 CO_2 und 0,0414 H_2O.
0,1934 g „ 0,1132 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_2NCl$	Gef.	
C	63,03	63,25	—
H	4,04	4,20	—
N	5,65	5,90	5,67
Cl	14,34	14,49	—

Orthochlormethylanilidochinon, 

.

Das Orthochlormethylanilin reagiert mit Chinon in wäßriger Lösung am langsamsten von den drei isomeren Chlormethylanilinen. Es empfiehlt sich, in noch größerer Verdünnung als beim Metachlormonoanilid zu arbeiten. Läßt man die berechneten Mengen Chinon und o-Chlormethylanilin in $^1/_{20}$prozentiger wäßriger Lösung aufeinander einwirken, so beginnt die Abscheidung des Anilids erst nach einigen Tagen. Auf der Flüssigkeitsoberfläche bildet sich nach und nach eine dichte Decke von

Digitized by Google

verfilzten kurzen, hellroten Nadeln, bestehend aus reinem Monoanilid, während sich am Boden des Gefäßes ein voluminöser dunkler Niederschlag absetzt. Dieser wird, nach dem Filtrieren, Waschen mit lauem Wasser und Trocknen, mit Äther ausgezogen. Das Monoanilid geht dabei in Lösung und als Rückstand bleibt eine geringe Menge eines dunkeln amorphen Pulvers vom Schmelzp. 119°, das in Alkohol leicht löslich ist, aber nicht analysenrein erhalten werden konnte. Aus dem ätherischen Auszug krystallisiert beim Abdunsten das Monoanilid in langen, dunkelroten, drusenförmig vereinigten Nadeln aus. Sie erweisen sich nach Schmelzpunkt und Analyse als identisch mit den direkt aus Wasser krystallisiert erhaltenen hellroten Nadeln. Das wäßrige Filtrat setzt beim weitern Stehen noch geringe Mengen Monoanilid ab.

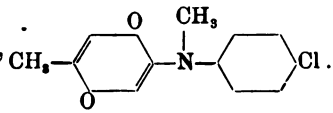
Das o-Chlormonoanilid bildet (aus Wasser) hellrote, 1—2 mm lange, gedrungene, prismatische Nadeln, die sich bei 60° dunkel färben und unter Zersetzung bei 133° schmelzen. Aus Äther krystallisiert es in 5—10 mm langen dunkelroten Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem Wasser etwas leichter löslich mit hellroter Farbe, wenig löslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Äther. In konz. Schwefelsäure ist der Körper mit kirschroter Farbe löslich, die nach einigen Minuten etwas nachdunkelt; Wasserzusatz bewirkt bloße Entfärbung zu einer hellgelben Lösung. In konz. Salz- und Salpetersäure sind die Nadeln mit lichtroter Farbe löslich. Beim Lösen in wenig konz. Salzsäure und Versetzen mit Ferrocyankaliumlösung entsteht ein schmutzigweißer Niederschlag. Die Ausbeute betrug rund 40 Proz.

A. Hellrote Nadeln (aus Wasser).
0,1832 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.
0,1171 g „ 0,0687 AgCl.

B. Dunkelrote Nadeln (aus Äther).
0,1691 g gaben 8,5 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.
0,1034 g „ 0,2396 CO_2 und 0,0378 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_2NCl$	Gef.	
C	63,03	63,19	—
H	4,04	4,08	—
N	5,65	5,72	5,68
Cl	14,34	14,51	—

Parachlormethylanilidotoluchinon, 

Die Einwirkung der chlorierten sekundären Basen auf Toluchinon ergab, wie erwartet wurde, nur ein Monanilidotoluchinon. Trotz mehrfacher Veränderung der Versuchsbedingungen gelang es nicht, ein Disubstitutionsprodukt zu erhalten. Die Reaktion verläuft in wäßriger Lösung bedeutend langsamer als bei den entsprechenden Benzochinonderivaten.

Das Toluchinonanilid scheidet sich aus wäßriger, schwach essigsaurer Lösung nach einigen Tagen ruhigen Stehens in Form eines dunkeln Niederschlages aus, der nach dem Filtrieren und Waschen mit lauem Wasser in Petroläther suspendiert wird, um ihn von den beigemengten geringen Mengen Verunreinigungen zu befreien. Nach dem Trocknen erscheint es als dunkelrotes, krystallinisches und metallisch flimmerndes Pulver, unter dem Mikroskop als hellbraunrote Blättchen vom Schmelzpunkt 156°.

Rascher ist das Anilid aus alkoholischer Lösung zu erhalten. Kocht man die alkoholische Lösung der Komponenten einige Zeit, so fällt zunächst nichts aus. Engt man die Lösung aber stark ein, so krystallisieren fast schwarze, 3 mm lange, spitze Nadeln aus, die mehrmals aus 50prozentigem Weingeist, dem man einen Tropfen Eisessig zusetzt, umkrystallisiert werden. Sie bilden rein tief dunkelrote Nädelchen, die im durchfallenden Licht prächtig blutrot leuchten und bei 184° unter Zersetzung schmelzen. Die aus Wasser erhaltenen Blättchen erweisen sich bezüglich ihrer Zusammensetzung als iden-

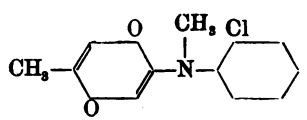
Digitized by Google

tisch mit den aus Alkohol erhaltenen Nädelchen, da erstere durch Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist leicht in letztere überzuführen sind.

Die Verbindung ist im allgemeinen weniger löslich als das analoge Benzochinonmonoanilid. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in heißem Wasser, Äther und Petroläther, löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. In konz. Schwefelsäure ist der Körper mit purpurroter Farbe löslich, die sich nach kurzer Zeit in Braunschwarz ändert; auf Zusatz von Wasser fällt ein dunkelgrüner Niederschlag aus. In konz. Salzsäure ist das Anilid weniger löslich als die Benzochinonmonanilide. Die Lösung in wenig konz. Salzsäure scheidet auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung einen hellroten, pulverigen Niederschlag aus.

0,0926 g gaben 4,5 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.
0,1217 g „ 5,8 ccm „ „ 16° „ 748 mm „ .
0,2171 g „ 0,1230 AgCl.
0,1822 g „ 0,4310 CO_2 und 0,0703 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_2NCl$	Gef.		
N	5,35	5,51	5,44	—
C	64,24	—	—	64,50
H	4,58	—	—	4,31
Cl	13,57	—	—	14,01

Orthochlormethylanilidotoluchinon,  .

Entsteht in wäßriger oder alkoholischer Lösung, wie das p-Chlortoluchinonanilid. Läßt man die Komponenten in wäßriger Lösung aufeinander einwirken, so haben sich nach 8—10 Tagen geringe Mengen roter Blättchen abgeschieden, die nach dem Filtrieren mit Wasser und Petroläther gewaschen werden. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, stellen sie himbeerrote, metallisch glänzende Blättchen vor, die bei 146° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Sie sind im allgemeinen etwas schwerer löslich als das p-Chlortoluchinonanilid, konnten

Digitized by Google

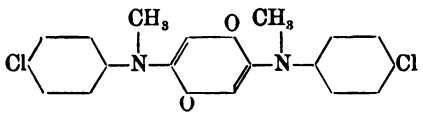
aber nicht in besser krystallisierter Form erhalten werden. In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich, in heißem Wasser wenig löslich mit hellroter Farbe, in Alkohol leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit violettroter Farbe leicht auf; nach einigen Minuten wird die Lösung dunkelkirschrot und auf Wasserzusatz fällt ein dunkelroter, feinpulveriger Niederschlag aus. In konz. Salzsäure löst sich das Anilid nur wenig.

0,0972 g gaben 4,8 ccm Stickgas bei 17° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_2NCl$	Gef.
N	5,35	5,55

B. Dianilide.

Parachlormethyl-dianilidochinon,



4 g p-Chlormethylanilin (2 Mol.) und 4,6 g Benzochinon (3 Mol.) werden jedes für sich in 50 ccm heißem 96prozentigen Alkohol gelöst und die warmen Lösungen zusammengeschüttet. Die Flüssigkeit färbt sich augenblicklich tief braunrot. Man kocht nun ungefähr 2 bis 3 Stunden am Rückflußkühler und läßt dann erkalten. Die Lösung scheidet nach einiger Zeit die Hauptmenge des gebildeten Dianilids in Form eines braunschwarzen, feinkörnigen Pulvers ab, das abfiltriert und mit Alkohol bis zum fast farblosen Ablaufen der Waschflüssigkeit gewaschen wird. Mit zunehmendem Wassergehalt des Alkohols erhält man immer schmierigere Produkte. Das rohe Dianilid wird aus viel 96prozentigem, siedendem Alkohol, dem man einige Tropfen Eisessig zusetzt, umkrystallisiert. Es scheidet sich aus siedendem Alkohol in Form kleiner, goldgelber, metallisch flimmernder Blättchen ab, die abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden.

Der Körper bildet dunkelbronzefarbene, metallisch glänzende Blättchen, die bei 223° ohne Zersetzung schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, Äther und

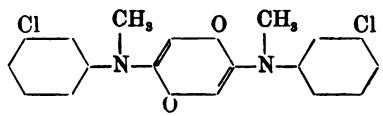
Digitized by Google

Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Benzol und Nitrobenzol und zwar mit braungelber Farbe. In konz. Schwefelsäure ist das Dianilid mit rotbrauner Farbe löslich; auf Wasserzusatz wird die Lösung fast völlig entfärbt. Konz. Salzsäure und Salpetersäure sind ohne Einwirkung.

0,0698 g gaben 0,1592 CO_2 und 0,0262 H_2O.
0,1109 g „ 7,1 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.
0,2102 g „ 0,1574 AgCl.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$	Gef.
C	62,01	62,20
H	4,13	4,19
N	7,23	7,23
Cl	18,34	18,52

Metachlormethyldianilidochinon,



Die am Rückflußkühler gekochte alkoholische Lösung der Komponenten scheidet nach langsamem Abkühlen und ruhigem Stehen am Boden des Gefäßes eine 2—3 mm dicke Kruste eines schwarzen Körpers ab. Dieser wird von der lackartigen Flüssigkeit getrennt, mehrmals mit Alkohol gewaschen und schließlich aus viel siedendem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig umkrystallisiert.

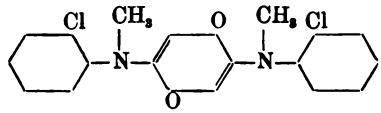
Das Metachlordianilid bildet dunkel messinggelb glänzende Blättchen vom Schmelzp. 198°. Sie sind in kaltem Alkohol schwerer, in siedendem Alkohol aber leichter löslich als das Parachlordianilid, ferner unlöslich in Äther und Petroläther, wenig löslich in Eisessig, Benzol und Nitrobenzol mit licht braungelber Farbe. Konz. Schwefelsäure löst ebenfalls mit braungelber Farbe.

0,0770 g gaben 5,1 ccm Stickgas bei 22° und 747 mm Druck.
0,1023 g „ 6,8 ccm „ „ 18° „ 740 mm „
0,1287 g „ 0,2945 CO_2 und 0,0497 H_2O.
0,2109 g „ 0,1568 AgCl.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$	Gef.	
C	62,01	62,40	—
H	4,13	4,31	—
N	7,23	7,34	7,43
Cl	18,34	18,39	—

Orthochlormethyl-dianilidochinon,



So wie bei dem o-Chlormonoanilid die Reaktion wesentlich langsamer verläuft als bei dem p- und m-Chlormonoanilid, so braucht auch das o-Chlordianilid zu seiner Bildung und Abscheidung bedeutend länger als seine Isomeren. Die am Rückflußkühler gekochte alkoholische Lösung der Komponenten scheidet erst nach starkem Eindunsten und mehrtägigem Stehen das Dianilid in Form schwarzer fester Körner aus. Diese werden wieder mit Alkohol gewaschen und aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert.

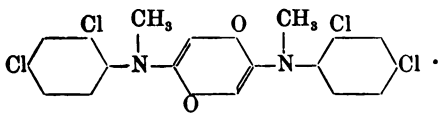
Das Dianilid bildet rötlich bronzefarbene, metallisch glänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 258°. Der Körper ist unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Petroläther, wenig löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol.

0,0816 g gaben 0,0610 AgCl.

0,1302 g „ 8,5 ccm Stickgas bei 15° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$	Gef.
Cl	18,34	18,49
N	7,23	7,30

2,4-Dichlormethyl-dianilidochinon,



Durch den Eintritt der 2 Halogenatome in den Kern erscheint die Reaktionsfähigkeit des an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms im Dichlormethylanilin schon so weit herabgedrückt, daß es bereits energischerer Oxydationsmittel als des Chinons bedarf, um die Reaktion rasch und erfolgreich zu Ende zu führen. Am besten verwendet man zu diesem Zweck Wasserstoffsuperoxyd.

Digitized by Google

Kocht man die alkoholische Lösung der Komponenten selbst 6—8 Stunden, so tritt nach dem Abkühlen auch nach mehreren Tagen keine Abscheidung eines Dianilids ein. Dunstet man die Lösung fast bis zur Trockne ein und nimmt dann mit Äther auf, so bleibt eine geringe Menge roter Körner unlöslich zurück, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mit allen charakteristischen Eigenschaften eines Dianilids als solches zu erkennen geben. Setzt man aber während des Kochens der alkoholischen Lösung tropfenweise eine geringe Menge (1 bis 1,5 ccm) konz. Wasserstoffperoxyd zu, so scheidet sich bald nach dem Abkühlen eine reichliche Menge eines schwarzen, körnigen Niederschlags aus, der abfiltriert, gewaschen und aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert wird.

Das 2,4-Dichlordianilid bildet dunkelziegelrote, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 240°. Es krystallisiert aus sehr viel verdünntem Alkohol in dunkelroten Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol mit gelber Farbe. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe; die Lösung wird auf Wasserzusatz farblos.

0,1991 g gaben 10,9 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.
0,1523 g „ 0,2966 CO_2 und 0,0452 H_2O.
0,1846 g „ 0,2329 AgCl.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_4$	Gef.
C	52,63	53,10
H	3,07	3,31
N	6,14	6,21
Cl	31,14	31,21

Zum Schlusse erlaube ich mir, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Suida, für seine Anregung zu vorliegender Arbeit und wertvollen Ratschläge, sowie der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, für die kostenlose Beistellung von Präparaten meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover;]

von Robert Behrend.

I. Über die Oxydation organischer Verbindungen durch Silberoxyd;

von *Karl Dreyer.*

(Eingelaufen am 31. August 1917.)

Es ist lange bekannt, daß viele Säuren und Alkohole durch Silberoxyd oxydiert werden, doch fehlt es noch an einer systematischen Untersuchung über die Abhängigkeit der Oxydierbarkeit von der Konstitution der Verbindungen und über die Art und Menge der Oxydationsprodukte. Nach Nef[1]) ist der Unterschied, ob Alkohole Silberlösungen reduzieren oder nicht, kein durchgreifender. Alle Alkohole sind nach ihm in alkalischer Lösung durch Silberoxyd oxydierbar. Bezüglich des Äthylalkohols „hätten spezielle Versuche ergeben, daß er Silberoxyd langsam bei 100° reduziert". Diese Reduktion kann aber nur äußerst langsam vor sich gehen, denn nicht einmal sekundäre Alkohole werden bei 100° merklich angegriffen, wie ein Versuch mit Isopropylalkohol ergab. Da ferner manche Körper in alkalischer Lösung überhaupt nicht oxydiert werden und in saurer oder neutraler Lösung längst nicht so schnell wie die „oxydierbaren", muß man praktisch sehr wohl einen Unterschied zwischen reduzierenden und nicht reduzierenden Verbindungen machen. Bei den zuerst genannten muß man noch unterscheiden zwischen solchen, die in alkalischer und solchen, die nur in neutraler oder saurer Lösung oxydiert werden.

Die folgende Untersuchung wurde nun angestellt, um zu ermitteln, von welchen Eigentümlichkeiten der Kon-

[1]) Diese Annalen **335**, 312 (1904).

Digitized by Google

stitution die Oxydierbarkeit der einfacheren aliphatischen Hydroxylverbindungen abhängig ist, welche Oxydationsprodukte entstehen und in welcher Menge diese gebildet werden. Dabei hat sich folgendes ergeben: Um von Silberoxyd in ätzalkalischer oder ammoniakalischer Lösung angegriffen zu werden, müssen die Stoffe die Gruppe CHOH enthalten und zwar verbunden mit $2CH_2OH$, 2CHOH, 2COOH oder je einer dieser Gruppen. CO oder $C\langle^{OH}_{OH}$ scheint in dieser Hinsicht gleichartig mit CHOH zu sein. Oxydiert werden also Tartronsäure, Weinsäure, Dioxyweinsäure, Glycerinsäure, Schleimsäure, Zuckersäure, Gluconsäure, Glucose, Glycerin, Mannit. In neutraler bzw. saurer Lösung genügt es, wenn neben COOH Wasserstoff, CH_2 oder CH_3 an CHOH gebunden ist. Oxydiert werden Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und außerdem auch Ameisensäure, welche in alkalischer Lösung nicht angegriffen werden.

Propylenglykol wird nur schwer, Äthylalkohol, Isopropylalkohol und Oxalsäure überhaupt nicht oxydiert.

In ätzalkalischer Lösung oxydiert Silberoxyd die zuerst genannten Stoffe vollständig in kurzer Zeit, erhöhte Konzentration des Alkalis beschleunigt die Reaktion, ist aber ohne Einfluß auf das Mengenverhältnis der Produkte. In ammoniakalischer Lösung oxydiert Silberoxyd die Alkalisalze der Säuren bei 90° in 50 Minuten noch vollständig, Silbercarbonat oder Nitrat nicht. In Gestalt ihrer Salze mit Ätzalkalien werden die Säuren leichter oxydiert als in Form der Ammonsalze. Überschüssiges Ammoniak oder Ammonsalze verzögern die Reaktion.

Bei der Oxydation in alkalischer Lösung werden die Stoffe durchweg bis zu Verbindungen mit höchstens 2 Kohlenstoffatomen oxydiert, und zwar entstehen die Produkte niemals in einfachen molekularen Verhältnissen. Eine Ausnahme bildet nur das Glycerin, welches sich auch insofern anders verhält, als es keine Kohlensäure liefert, während alle anderen Stoffe sowohl in saurer wie in

Digitized by Google

alkalischer Lösung Kohlensäure geben. In alkalischer Lösung scheint diese zunächst hauptsächlich aus von vornherein vorhandenem Carboxyl zu entstehen, denn bereits Glycerinsäure gibt Kohlensäure, Glycerin nicht und ebensowenig Mannit mit dem schwächer wirkenden Silbernitrat. In saurer Lösung entsteht sie selbst aus CH_2OH, wie das Beispiel von Glykolsäure zeigt, bei deren Oxydation keine Ameisensäure, wenig Oxalsäure, wohl aber viel Kohlensäure beobachtet wurde.

Ameisensäure entsteht nur in alkalischer Lösung und zwar nur dann, wenn außer CHOH, CH_2OH oder COOH noch ein CHOH oder CH_2OH an CHOH gebunden ist. In saurer Lösung könnte sie als Zwischenprodukt wohl auch auftreten, sie entgeht dann aber jedenfalls der Beobachtung, weil sie leichter weiter oxydiert wird, als das Ausgangsmaterial.

Oxalsäure entsteht in alkalischer Lösung fast immer als Hauptprodukt. In neutraler bzw. saurer Lösung entsteht viel weniger, wie bei der Glykolsäure nachgewiesen werden konnte. Kiliani[1]) erhielt bei der Darstellung von Glykolsäure aus Gluconsäure „ziemlich viel" Oxalsäure.

Glykolsäure wurde in alkalischer Lösung bei 85° nicht gewonnen.

Kiliani[2]) erhielt sie aus Glucose, Fructose und Gluconsäure in neutraler Lösung, aus Glycerin auch in alkalischer bei 50—60°.[3])

Andere Oxydationsprodukte entstehen, sobald noch andere Gruppen, wie CH_3 oder CH_2, vorhanden sind, in neutraler Lösung, so Essigsäure aus Milchsäure und Propylenglykol, Malonsäure aus Äpfelsäure.

Weinsäure.

Claus[4]) oxydiert Weinsäure mit Silbercarbonat in kochender ammoniakalischer Lösung, wobei er aus 1 g

[1]) Diese Annalen **205**, 188 (1880).
[2]) Diese Annalen **205**, 181, 187, 188 (1880).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2495 (1883).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 950 (1875).

Digitized by Google

Weinsäure 0,696 g Oxalsäure erhält. Andere Oxydationsprodukte gibt er nicht an. Durch Vorversuche wurde zunächst festgestellt, daß auch ohne Gegenwart von Ätzalkali $^{n}/_{10}$-Ammontartrat durch $^{n}/_{10}$-ammoniakalisches Silbernitrat bei Vermeidung eines Überschusses von Ammoniak unter Spiegelbildung oxydiert wird, allerdings erst nach einigem Kochen. Überschüssiges Ammoniak verzögert die Reaktion. Verwendet man statt des Ammontartrats Seignettesalz, so tritt die Spiegelbildung schon nach kurzem Erwärmen auf 50° ein. Ammonsalze verzögern die Reaktion. Als Oxydationsprodukte wurden nur Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure aufgefunden. Bei quantitativer Bestimmung der Produkte erwies es sich als zweckmäßig, Seignettesalz und *Silberoxyd in ätzalkalischer Suspension* anzuwenden. Die Reaktion geht ebenfalls schon bei mäßiger Temperatur leicht vor sich.

Das für 3 bis 4,5 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Weinsäure berechnete Silbernitrat wurde in Wasser in einem Erlenmeyerschen Kolben gelöst, mit kohlensäurefreier Natronlauge aus Natrium das Silberoxyd gefällt und zehnmal mit Wasser dekantiert. Alsdann wurde 5prozentige Natronlauge (aus Natrium), 30 ccm äquivalentnormaler Seignettesalzlösung, entsprechend 2,25 g oder 15 Mmol Weinsäure, hinzugegeben und das Ganze unter Abschluß der Luft durch einen geeigneten Verschluß unter kräftigem Rühren auf einem stark siedenden Wasserbade erhitzt. Nach 10 Minuten, bei 45°, verriet sich der Beginn der Reaktion durch Umschlag der dunklen Farbe des Silberoxyds in die hellgraue des Silbers. Nach weiteren 5 Minuten war die Temperatur auf 75° gestiegen und überschritt diese auch in den folgenden 15 Minuten nicht. Nach dieser Zeit, also 30 Minuten, wurde vom Silberoxyd und Silber abfiltriert und Filtrat nebst Waschwasser auf 1000 ccm verdünnt. Dann wurde zweimal in je 100 ccm die Kohlensäure bestimmt durch Erhitzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung am Rückflußkühler, Auffangen

Digitized by Google

der Kohlensäure in $^n/_{10}$-Barytwasser und Titration des überschüssigen Baryts.

Der Rest der Oxydationslösung wurde mit konzentrierter Salzsäure im Vakuum zur Trockne destilliert.[1]) Zur Bestimmung der Ameisensäure wurde das Destillat, das neben Ameisensäure noch Salzsäure enthielt (Schwefelsäure kommt wegen der Zersetzung der Oxalsäure unter Bildung von Ameisensäure nicht in Betracht[2])), mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, auf 25—30 ccm eingedampft, mit Salzsäure eben angesäuert, längere Zeit mit einer konzentrierten Lösung von Mercurichlorid und Mercuriacetat erhitzt und das gefällte Mercurochlorid gewogen.[3]) Zur Kontrolle der Brauchbarkeit der Methode wurde in einem Teile des Vakuumdestillats die Ameisensäure einmal in der angegebenen Weise I bestimmt. In einem anderen wurde die Gesamtsäure mit $^n/_{10}$-Natronlauge und dann die Salzsäure mit $^n/_{10}$-Silbernitrat titriert. Die Differenz ergab die Menge der Ameisensäure II. In einem dritten Teile III wurde mit Natriumcarbonat übersättigt und die Ameisensäure mit $^n/_{10}$-Permanganat titriert.[4])

	Gef.	
I	II	III
0,5864 g	0,6026 g	0,6090 g

Die Übereinstimmung genügt für die vorliegenden Versuche.

Zur Bestimmung der Oxalsäure und Weinsäure wurde der Rückstand von der Vakuumdestillation durch Überleiten von trockner Luft auf dem Wasserbade getrocknet, mit wenig Aceton in eine Reibschale gespült, zerrieben und im Erlenmeyerkolben 20 Minuten mit 150 ccm Aceton ausgekocht, die Lösung durch ein Filter abge-

[1]) Nef, diese Annalen **335**, 276 (1904).

[2]) Schulze, Jahresbericht **1862**, 284.

[3]) Fres, Zeitschr. f. analyt. Ch. **16**, 250. A. Scala, Gazz. chim. ital. **20**, 394 (1890).

[4]) Treadwell, Kurz. Lehrb. der quantitativen Analyse S. 516.

Digitized by Google

gossen und der Rückstand nochmals mit 50 ccm Aceton ausgekocht, worauf er frei von organischer Substanz war. Ausspülen des Rückstandes von der Vakuumdestillation mit Wasser und Eindampfen vor der Extraktion mit Aceton ist unzulässig, da, wie besondere Versuche zeigten, die Oxalsäure unter diesen Umständen sehr erhebliche Mengen von Chlornatrium unter Bildung von Salzsäure und saurem Natriumoxalat zersetzt, welches von Aceton nicht aufgenommen wird. Das Aceton wurde abdestilliert, die zurückbleibenden Krystalle von Oxalsäure und Weinsäure in Wasser gelöst, die Lösung, nötigenfalls nach Entfärbung mit Knochenkohle, auf 250 ccm aufgefüllt und in einem aliquoten Teile die Gesamtsäure durch Titration mit Natronlauge ermittelt, die Oxalsäure durch Fällung mit Calciumacetat in essigsaurer Lösung und die Weinsäure aus der Differenz gefunden. Bei der Trennung der Oxalsäure von Weinsäure erhält man ein tartratfreies Calciumoxalat, das wenige Minuten nach der Fällung selbst durch ein gewöhnliches Faltenfilter filtriert werden kann, wenn die Lösung nicht mehr als 0,1—0,15 g Weinsäure und außerdem 6 ccm Eisessig in 100 ccm enthält und die zur Fällung von Oxalsäure und Weinsäure genügende Menge Calciumacetat in der Hitze so langsam zugesetzt wird, daß das Ganze im lebhaften Sieden verbleibt.

Um die unveränderte Weinsäure auch als solche zu kennzeichnen, wurden die nach dem Abdestillieren des Acetons zurückbleibenden Säuren (aus 2,25 g Weinsäure), enthaltend etwa 0,5 g Weinsäure, in 650 g Wasser gelöst und nach Zusatz von Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaktion gekocht. Dann wurde schnell filtriert und das Filtrat eingedampft. Erhalten wurde aus dem Filtrat ein Calciumtartrat, das, bei 180° entwässert, 21,36 Proz. Ca statt der berechneten 21,27 Proz. enthielt. Der Rückstand hinterließ nach dem Behandeln mit Essigsäure reines Calciumoxalat. Ca gefunden 27,20 Proz., berechnet für $CaC_2O_4.H_2O$ 27,42 Proz. Bei einem zweiten Versuch, bei

Digitized by Google

dem nur 500 ccm Wasser verwendet wurden, enthielt das Calciumoxalat nur 26,77 Proz. Ca und gab mit Schwefelsäure und Resorzin, auf 130° erhitzt, deutliche Rotfärbung[1]), wie überhaupt Weinsäure und Tartrate durch diese Reaktion sehr gut nachgewiesen werden konnten. Weiter wurde die Weinsäure auch aus dem essigsauren Filtrat der Oxalsäurefällung nach dem Neutralisieren durch basisches Bleiacetat gefällt, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei eingedampft. Die Krystalle zeigten die Form der Weinsäure und schmolzen bei 170°. Versuche, die Weinsäure auch ohne vorherige Isolierung mittels Aceton nach der Fällung der Oxalsäure aus dem Filtrat durch Eindampfen als Calciumtartrat abzuscheiden, scheiterten an der großen Menge von Alkali- bzw. Ammonsalzen, welche das Tartrat in Lösung halten.[2])

Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Brauchbarkeit wurde durch den Vergleich der wiedergefundenen Menge Kohlenstoff mit der angewandten bestätigt.

Tabelle 1.

Nr.	g $AgNO_3$		ccm NaOH 5%ig	ccm H_2O	g CO_2	g H_2CO_2	g $H_2C_2O_4$	g $H_6C_4O_6$ zurück	C wiedergefunden %
	angew.	verbr.							
1	15,3	15,3	20	225	0,210	0,035	1,94	0,50	102,5
2	„	15,3	20	„	0,210	0,020	2,18	0,435	110,0
3	23,0	?	20	„	0,395	0,074	1,63	0,400	95,4
4	„	23,0	30	„	0,850	0,081	1,91	0	105,5
5	„	23,0	30	„	0,695	0,083	?	„	?
6	„	?	40	„	0,449	0,056	2,32	„	104,7
7	„	?	60	„	0,414	0,087	2,21	„	100,2
8	„	?	100	180	0,431	0,080	2,17	„	99,4
9	„	?	150	130	?	?	2,23	„	?
10	„	?	150	130	?	0,088	2,23	„	?

[1]) Beilstein, III. Aufl. I, 790.

[2]) Brett, diese Annalen **23**, 133 (1836).

Digitized by Google

Bei den Versuchen 1—3 genügte die Menge des Silberoxyds und des Natrons nicht zur völligen Oxydation der Weinsäure.

Angewandt wurden je 2,25 g Weinsäure = 15 Mmol in Form von äquivalentnormaler Seignettesalzlösung. Dauer des Erhitzens 30 Minuten. Temperatur 74—75°.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Weinsäure bei Anwendung von mehr als 4 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Weinsäure vollständig oxydiert wird. Die Konzentration des Alkalis verändert das Mengenverhältnis der Oxydationsprodukte nicht, beschleunigt aber die Reaktion.

Um den *Einfluß der Temperatur* zu ermitteln, wurden je 2,25 g Weinsäure mit Silberoxyd aus 25 g Nitrat und 100 ccm 4prozentiger Natronlauge erhitzt. Kohlensäure wurde nicht bestimmt, unveränderte Weinsäure war nicht vorhanden. Gefunden wurden:

I. 40 Min. bei 55—60° 2,22 g Oxalsäure, 0,11 g Ameisensäure
II. 20 Min. bei 95° 2,17 g „ , 0,080 g „

Die Werte stimmen unter sich und mit den bei 75° gefundenen überein, die Temperatur ist also ohne Einfluß.

Bei der Oxydation mit *Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung* wurden die in der Tabelle II gefundenen Werte gefunden. Die Werte für Kohlensäure und mithin auch die für den wiedergefundenen Kohlenstoff sind zu niedrig, da die Versuche im offenen Becherglas ausgeführt wurden, wodurch Verluste infolge der Verflüchtigung von Ammoncarbonat eintraten. Ein Versuch, die Oxydation im geschlossenen Gefäß auszuführen, mißlang durch eine heftige Explosion, wohl infolge der Bildung von Knallsilber. Explosion trat nicht ein, wenn das Silberoxyd in der Kälte im Becherglase unter Rühren in Ammoniak gelöst, die Seignettesalzlösung hinzugefügt und dann auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Unter Kohlensäure sind in Klammern die aus der Differenz des angewandten und des in Form der anderen Oxydationsprodukte wiedergefundenen Kohlenstoffs berechneten Werte angegeben.

Digitized by Google

Verwandt wurden je 2,25 g Weinsäure als äquivalentnormale Seignettesalzlösung. Dauer des Erhitzens 15—20 Minuten. Temperatur 75°.

Tabelle II.

Nr.	g $AgNO_3$ angew.	g $AgNO_3$ verbr.	ccm NH_3 10%ig	ccm H_2O	g CO_2	g H_2CO_2	g $H_2C_2O_4$	g $C_4H_6O_6$ zurück	C wiedergefunden %
1	23,0	?	60	225	0,333 (1,016)	0,136	1,395	0,10	80,4
2	„	21,5	85	250	0,598 (1,041)	0,110	1,527	Spur	83,2
3	„	19,5	75	„	0,554 (1,052)	0,171	1,455	„	80,9

Bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung bietet die quantitative Bestimmung der Ameisensäure Schwierigkeiten, da sich diese nicht durch Vakuumdestillation mit Salzsäure isolieren läßt. Daher wurde nur qualitativ festgestellt, daß dieselben Reaktionsprodukte entstehen.

Dagegen wurden einige Versuche mit *Silbercarbonat in ammoniakalischer Lösung* durchgeführt. Hier konnte die Kohlensäure nicht unmittelbar quantitativ bestimmt werden, da ihre Menge im Verhältnis zu der des angewandten Silbercarbonats so gering war, daß die Versuchsfehler zu groß werden. Sie mußte daher aus der Differenz der Menge des in der angewandten Weinsäure vorhandenen Kohlenstoffs und des in den übrigen Produkten wiedergefundenen berechnet werden. Bei Versuch 1 und 2 in den folgenden Tabellen sind die Werte für Ameisensäure infolge eines Analysenfehlers zu niedrig.

Oxydiert wurden je 2,25 g Weinsäure als äquivalentnormale Seignettesalzlösung, bei Versuch 1—3 20 Minuten bei 75°, bei Versuch 4 50 Minuten bei 95°.

Ebenso wie bei der Oxydation mit Silberoxyd in ätzalkalischer Lösung scheint auch bei der Oxydation mit Silbercarbonat die Temperatur nicht von sehr wesent-

Digitized by Google

Tabelle III.

Nr.	g $AgNO_3$ angewendet	g $AgNO_3$ verbraucht	ccm NH_3 10%ig	ccm H_2O	g CO_2 berechnet	g H_2CO_2	g $H_2C_2O_4$	g $C_4H_6O_6$ zurück
1	25	15,93	44	200	—	0,278	0,700	0,319
2	20	14,78	35	200	—	0,494	0,465	0,352
3	18	12,90	32	200	0,697	0,600	0,775	0,522
4	20	17,16	32	200	0,660	0,680	1,085	0,232

lichem Einfluß auf das Mengenverhältnis der Oxydationsprodukte zu sein. Im übrigen verläuft die Reaktion viel langsamer als bei der Oxydation mit Silberoxyd.

Aus den Tabellen ergibt sich, daß die Mengen der Oxydationsprodukte nicht in einfachem molekularen Verhältnis unter sich und zu der der oxydierten Weinsäure stehen. Bei Tabelle II sind für Kohlensäure die aus der Kohlenstoffbilanz berechneten Werte zugrunde gelegt, bei Tabelle III nur die Versuche 3 und 4.

I. 1 Mol. $C_4H_6O_6$ gibt 0,65 Mol CO_2, 0,12 Mol H_2CO_2, 1,606 Mol $H_2C_2O_4$.
II. 1 Mol. $C_4H_6O_6$ gibt 1,57 Mol CO_2, 0,20 Mol H_2CO_2, 1,08 Mol $H_2C_2O_4$.
III. 1 Mol. $C_4H_6O_5$ gibt 1,26 Mol CO_2, 1,11 Mol H_2CO_2, 1,06 Mol $H_2C_2O_4$.

Im Vergleich zu der Oxydation mit Silberoxyd in ätzalkalischer Lösung ist das Mengenverhältnis der Oxydationsprodukte bei der Oxydation mit Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung ganz bedeutend zugunsten der Kohlensäure auf Kosten der Oxalsäure verschoben, während die Menge der Ameisensäure nahezu gleich geblieben ist. Bei der Oxydation mit Silbercarbonat gilt für das Verhältnis von Kohlensäure zu Oxalsäure dasselbe, außerdem ist aber hier die Menge der Ameisensäure ganz auffällig, auf das Zehnfache, erhöht, so daß sie der Menge der Oxalsäure gleichkommt.

Bemerkenswert ist, daß bei der Oxydation in ätzalkalischer Lösung über ein Drittel mehr Sauerstoff ver-

Digitized by Google

braucht wird, als zu der Oxydation der Weinsäure nötig ist. Nach der Gleichung

$$C_4H_6O_6 + 3{,}23\,O = 0{,}65\,CO_2 + 0{,}12\,CH_2O_2 + 1{,}61\,C_2H_2O_4 + 1{,}25\,H_2O$$

verbraucht 1 Mol Weinsäure 3,23 At. Sauerstoff, während die Menge des reduzierten Silberoxyds 4,4 At. also 36 Proz. mehr entspricht.

Für die Oxydation mit Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung ergibt sich ein viel geringerer Mehrverbrauch. Verbraucht 4,0 At., berechnet 3,58 At. Für die Oxydation mit Silbercarbonat entspricht der tatsächliche Verbrauch — 3,52 At. — nahezu den berechneten 3,71 At. Ob in den anderen Fällen der anscheinende Mehrverbrauch, der sich auch bei der Oxydation der Schleimsäure und Zuckersäure, sowie des Glycerins, wo die Reaktion besonders einfach verläuft, wieder findet, auf Ungenauigkeit der Bestimmungen zurückzuführen ist, oder wo der Sauerstoff bleibt, müssen weitere Versuche zeigen.

Tartronsäure

wird durch Silberoxyd sowohl in ätzalkalischer wie in ammoniakalischer Lösung ziemlich schwer oxydiert, in der letzteren das Natronsalz leichter als das Ammonsalz. Ameisensäure entsteht nicht, sondern nur Kohlensäure und Oxalsäure.

Tartronsäure wurde in Natronlauge gelöst und mit carbonatfreiem Silberoxyd 20 Minuten unter Rühren auf 75° erhitzt. Die Bestimmung der Produkte geschah wie bei der Weinsäure. Bei der Vakuumdestillation mit Salzsäure wurde keine Ameisensäure gefunden. In einem Teil des Acetonextrakts wurde die Oxalsäure in essigsaurer Lösung durch Calciumacetat, in einem anderen durch Calciumcarbonat in der Siedehitze abgeschieden. Aus dem Filtrat vom Calciumoxalat wurde das Calciumtartronat durch Eindampfen gewonnen. Es enthielt, bei 110° getrocknet, 24,85 Proz. Ca. Berechnet für $C_3H_2O_5Ca$ 24,84 Proz. Besondere Versuche ergaben, daß bei der

Digitized by Google

angewandten Verdünnung kein Calciumtartronat mit dem Oxalat ausfällt.

I. Angewandt: 1,20 g Tartronsäure, Schmelzp. 155—156° = 10 Mmol, 50 ccm 4prozentige Natronlauge, 200 ccm Wasser, 11,0 g $AgNO_3$; verbraucht 3,89 g $AgNO_3$.

Gefunden: 0,210 g CO_2, 0,224 g Oxalsäure, 0,4 g Tartronsäure (ungenau wegen Verlustes).

II. Wie Versuch I, nur wurden 100 ccm 4prozentiger Natronlauge, 150 g Wasser und 7,0 g Silbernitrat angewandt; verbraucht 1,2 g Silbernitrat.

Gefunden: 0,248 g CO_2, 0,062 g Oxalsäure, 0,804 g Tartronsäure. Wiedergefundener Kohlenstoff 90,8 Prozent.

III. Angewandt: 1,20 g Tartronsäure mit Natronlauge neutralisiert, 10 ccm 10prozentiges Ammoniak, 200 ccm Wasser, 7,0 g $AgNO_3$.

Gefunden: 0,440 g CO_2, 0,155 g Oxalsäure, 0,528 g Tartronsäure. Wiedergefundener Kohlenstoff 91,4 Prozent.

Dioxyweinsäure

wird schon bei niedriger Temperatur leicht oxydiert, und zwar zu Kohlensäure und Oxalsäure, Ameisensäure entsteht nicht. Da dioxyweinsaures Natron in Wasser und Alkalien unlöslich ist und oberhalb 50° in tartronsaures Natron übergeht, wurde das Silberoxyd in Ammoniak gelöst, dioxyweinsaures Natron in die Lösung eingetragen, langsam auf 45—47° erwärmt und 40 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Reaktion begann schon in der Kälte. Bei den beiden ersten Versuchen wurde zu wenig Oxalsäure gefunden, da der Rückstand von der Vakuumdestillation mit Salzsäure in Wasser aufgenommen und zur Trockne verdampft war.[1]) Das Calciumoxalat enthielt bei Versuch I 27,18 Proz., bei III 27,14 Proz. Ca; ber. für $CaC_2O_4.H_2O$ 27,42 Proz. Im Filtrat wurde die nicht oxydierte Dioxyweinsäure in Gestalt von Calciumtartronat durch Eindampfen gefunden.

Angewandt: 2,26 g dioxyweinsaures Natron = 10 Mmol $Na_2C_4O_6.2H_2O$, 25 ccm NH_3, 10prozentig, 200 ccm H_2O, 11,0 g $AgNO_3$.

[1]) Vgl. S. 208.

Digitized by Google

I. 0,261 g CO_2, 0,717 Oxalsäure, 0,080 Tartronsäure.
II. 0,238 g „ 0,388 „ 0,040 „
III. 0,222 g „ 1,240 „ 0,139 „
Kohlenstoff wiedergefunden 87,1 Prozent.

Oxalsäure

wird weder in neutraler noch in alkalischer Lösung durch Silberoxyd oxydiert.

I. 2,00 g krystallisierte Oxalsäure wurden mit 50 ccm 5prozentiger Natronlauge, 200 ccm Wasser und Silberoxyd aus 11,5 g Nitrat 30 Minuten unter Rühren auf 85—87° erhitzt. Dann wurde vom Silberoxyd, das sich restlos in Ammoniak löste, abfiltriert, das Filtrat auf 500 ccm verdünnt. Je 50 ccm verbrauchten 30,45 und 30,40 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ (log. f. 0,01925) entspr. 2,000 g $H_2C_2O_4.2H_2O$ in 500 ccm.

II. Mit Natronlauge neutralisierte Oxalsäure wurde mit ammoniakalischer Silbernitratlösung längere Zeit gekocht, ohne daß Silberabscheidung eintrat.

III. 1 g krystallisierte Oxalsäure wurde mit Silberoxyd aus 10 g Nitrat längere Zeit auf dem Wasserbade und dann noch 5 Minuten über freier Flamme erhitzt. Es trat keine Kohlensäureabspaltung ein, das Silberoxalat und das überschüssige Oxyd lösten sich klar in Ammoniak.

Ameisensäure

reduziert in saurer und neutraler Lösung Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, während sie in ätzalkalischer und ammoniakalischer Lösung unverändert bleibt, worauf schon Tollens und Weber[1]) hingewiesen haben.

I. Ameisensaures Natron wurde mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt, der entstehende Niederschlag in der eben nötigen Menge Ammoniak gelöst. Dann wurde 15 Minuten auf 85° und weitere 15 Minuten auf 100° erhitzt. Es trat keine Reduktion ein.

[1]) Z. f. Ch. N. F. IV, 443. Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1635 (1882); **16**, 2414 (1883).

Digitized by Google

II. Ameisensaures Natron wurde mit Silberoxyd und Natronlauge gekocht. Das Oxyd wurde nicht reduziert.

III. Silberoxyd wurde mit Ameisensäure erwärmt. Bei 58° trat lebhafte Kohlensäureentwicklung ein.

IV. Ameisensaures Natron wurde mit Silberoxyd in neutraler Lösung erwärmt. Bei 75° fand Reduktion statt.

Schleimsäure.

Wie bei der Weinsäure wurde auch für die Schleimsäure festgestellt, daß das Natronsalz erheblich leichter oxydiert wird als das Ammonsalz und daß nicht nur überschüssiges Ammoniak, sondern auch Ammonsalze die Reaktion verzögern, während fixes Alkali sie beschleunigt.

Ia. Schleimsaures Natron wurde mit einer Lösung von Silbernitrat in der eben nötigen Menge Ammoniak im Wasserbade langsam erwärmt. Bei 57° Spiegelbildung.

b. Wie a unter Zusatz einer der Menge des schleimsauren Natrons etwa gleichen Menge Ammonoxalat. Erst bei 80° Beginn der Reduktion.

IIa. Schleimsaures Ammon mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erwärmt. Bei 92° Beginn der Spiegelbildung.

b. Wie a. Bei 62° 0,5 ccm 10prozentige Sodalösung zugesetzt. Bei 70° Beginn der Spiegelbildung.

Die quantitativen Versuche wurden wie bei der Weinsäure angestellt. Bei dem Versuche mit Silbercarbonat wurde in einem Viertel des Filtrates vom Silber die Ameisensäure bestimmt. In dem Rest wurde zur Bestimmung von Oxalsäure und unveränderter Schleimsäure das Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure die Oxalsäure durch Calciumacetat. Das Filtrat vom Calciumoxalat wurde mit Natronlauge nahezu neutralisiert und mit basischem Bleiacetat bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das schleimsaure Blei wurde in schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelblei eingedampft, der Rückstand mit Wasser

Digitized by Google

und etwas konz. Salzsäure behandelt, die Lösung nochmals eingedampft. Die so erhaltene Schleimsäure schmolz bei 216—217°. Ob das Verfahren ganz einwandfrei ist, ist zweifelhaft. Leider wurde das Calciumoxalat nicht auf Reinheit geprüft.

Angewandt wurden je 2,10 g = 10 Mmol Schleimsäure als Natronsalz. Dauer des Erhitzens 20—25 Minuten. Temperatur 85°.

I. Silberoxyd in ätzalkalischer Lösung.

Nr.	g $AgNO_3$ angew.	g $AgNO_3$ verbr.	ccm NaOH 4%	ccm H_2O	g CO_2	g H_2CO_3	g $H_2C_2O_4$	C wiedergefunden %
1	30	25,73	100	250	0,389	0,619	1,775	102,7
2	30	?	200	150	0,241	0,625	1,811	99,3

II. Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung.

Nr.	g $AgNO_3$ angew.	g $AgNO_3$ verbr.	ccm NH_3 10%ig	ccm H_2O	g CO_2	g H_2CO_3	g $H_2C_2O_4$	C wiedergefunden %
1	30	23,13	150	300	0,480	0,875	1,273	96,9
2	30	21,47	250	125	0,541	0,825	1,273	97,5
3	30	23,90	126	250	0,560	0,805	1,079	90,4

III. Silbercarbonat in ammoniakalischer Lösung.

g $AgNO_3$ angew.	g $AgNO_3$ verbr.	ccm NH_3 10%ig	ccm H_2O	g CO_2 ber.	g H_2CO_3	g $H_2C_2O_4$	g Schleimsäure
25	19,83	110	200	0,690	0,780	0,518	0,750

	Mol Schleimsäure oxydiert	Mol CO_2	Mol H_2CO_3	Mol $H_2C_2O_4$	Atome Sauerstoff verbr.	Atome Sauerstoff ber.
I. $Ag_2O.NaOH$	1	0,72	1,35	1,99	7,34	7,5
II. $Ag_2O.NH_3$	1	1,20	1,73	1,34	6,70	5,0
III. $Ag_2CO_3.NH_3$	1	2,45	2,69	0,89	7,40	5,5

Aus den Tabellen ergibt sich, daß Änderung der Konzentration des Alkalis wie bei der Weinsäure weder

Digitized by Google

in ätzalkalischer noch in ammoniakalischer Lösung Einfluß auf das Mengenverhältnis der Oxydationsprodukte hat. Als solche wurden nur Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure gefunden. In ammoniakalischer Lösung wächst wieder die Menge der Kohlensäure und hier auch der Ameisensäure auf Kosten der Oxalsäure im Vergleich zu den in ätzalkalischer Lösung gebildeten Mengen. Die Oxydation verläuft in der angegebenen Zeit vollständig. In ammoniakalischer Silbercarbonatlösung bleibt viel Schleimsäure unverändert, die Mengen der Kohlensäure und Ameisensäure sind noch weiter auf Kosten der Oxalsäure gesteigert. Der Mehrverbrauch an Sauerstoff gegenüber der berechneten Menge findet sich auch hier in den Tabellen II und III wieder.

Zuckersäure

gibt qualitativ und annähernd quantitativ dieselben Oxydationsprodukte wie Schleimsäure.

I. 2,48 g saures zuckersaures Kali (10 Mmol) wurden in 100 ccm 4prozentiger Natronlauge und 250 g Wasser mit dem Silberoxyd aus 30 g Nitrat 25 Minuten auf 85° erhitzt.

Verbraucht 24,82 g Silbernitrat. Gefunden 0,344 g CO_2, 0,513 g H_2CO_2, 1,81 g $H_2C_2O_4$. Wiedergefundener Kohlenstoff 98,5 Proz.

II. 2,48 g saures zuckersaures Kali wurden mit dem aus 30 g Silbernitrat dargestellten Oxyd, der zum Lösen eben erforderlichen Menge 10prozentigen Ammoniaks und 250 g Wasser 25 Minuten auf 85° erhitzt.

Gefunden 0,715 g CO_2, 0,651 g H_2CO_2, 1,27 g $H_2C_2O_4$. Wiedergefundener Kohlenstoff 97,7 Proz.

	Mol. Zuckersäure oxydiert	Mol. CO_2	Mol. H_2CO_2	Mol. $H_2C_2O_4$	Atome Sauerstoff verbr.	Sauerstoff ber.
I. $Ag_2O.NaOH$	1	0,78 (0,72)	1,12 (1,35)	2,00 (1,99)	7,3	5,88
II. $Ag_2O.NH_3$	1	1,63 (1,20)	1,48 (1,73)	1,41 (1,34)	?	?

Digitized by Google

Zum Vergleich sind die für Schleimsäure gefundenen Werte in Klammern hinzugefügt.

Milchsäure

wird in alkalischer Lösung nicht oxydiert, was bereits von Nef[1]) nachgewiesen und bei der Nachprüfung bestätigt wurde. Bei der Oxydation von 5 g Milchsäure mit 3 Mol. Silberoxyd in neutraler Lösung erhielt Nef Kohlensäure und 5,5 g Silberacetat.

Äpfelsäure

wird ebenfalls in alkalischer Lösung nicht angegriffen, in neutraler entsteht Malonsäure und Kohlensäure.

I. 3,44 g saures äpfelsaures Kalium wurden mit dem aus 21 g Nitrat bereiteten Silberoxyd, 50 ccm 4prozentiger Natronlauge und 250 g Wasser 25 Minuten auf 80° und dann 15 Minuten auf 95° erhitzt. Das Silberoxyd löste sich bis auf einen geringen Rückstand in Ammoniak.

II. 3,44 g saures äpfelsaures Kalium wurden mit Natronlauge neutralisiert, mit dem aus 21 g Nitrat bereiteten Silberoxyd und 250 ccm Wasser erwärmt. Bei 80° schwärzte sich das braune Oxyd und es trat Kohlensäureentwickelung ein, welche bei 83° 20 Minuten lang andauerte. Darauf wurde noch 30 Minuten auf 90° erhitzt. Dann war alles Silberoxyd verbraucht. Das Filtrat vom Silber wurde auf 250 ccm verdünnt und 50 ccm davon mit Salzsäure im Vakuum destilliert. Das Destillat enthielt, wie zu erwarten, keine Ameisensäure. Falls sie entstanden wäre, würde sie wohl in der neutralen Lösung leichter als die Äpfelsäure weiter oxydiert sein. Weitere 50 ccm ergaben, daß keine Oxalsäure entstanden war. Die übrigen 150 ccm wurden bei möglichst niedriger Temperatur mit Salzsäure im Vakuum zur Trockne destilliert und der Rückstand mit Äther erschöpft. Der Äther hinterließ 0,70 g blätterige Krystalle, die sich

[1]) Diese Annalen 335, 276 (1904).

Digitized by Google

beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid gelbrot färbten und dann in Eisessig mit gelbgrüner Fluorescenz lösten. Die so qualitativ angezeigte *Malonsäure* wurde in das *Bariumsalz* übergeführt.

0,1186 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,1079 $BaSO_4$, entsprechend 53,54 Proz. Ba. Berechnet für $BaC_3H_2O_4.H_2O$ 53,37 Proz.

Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit Kalkwasser gekocht. Das ausfallende, basisch äpfelsaure Calcium enthielt, bei 110° getrocknet, 37,19 Proz. Ca. Ber. für $C_4H_4O_5Ca.CaO$ 35,40 Proz. Gefunden wurden also außer Kohlensäure 1,17 g Malonsäure und 0,80 g unveränderte Äpfelsäure. Auf 1 Mol oxydierter Äpfelsäure entspricht das 0,73 Mol Malonsäure.

Glykolsäure

wird ebenfalls in alkalischer Lösung nicht angegriffen, in neutraler wird sie hauptsächlich zu Kohlensäure oxydiert, daneben entstehen geringe Mengen Oxalsäure.

I. Glykolsaures Natron wurde mit Silberoxyd und 1,3prozentiger Natronlauge 40 Minuten auf 75—85° erwärmt. Das Silberoxyd löste sich bis auf einen geringen Rückstand in Ammoniak, das Filtrat vom Silberoxyd war frei von Oxalsäure.

II. Glykolsaures Calcium wurde in Wasser gelöst, ein paar Tropfen Natronlauge zugesetzt, dann eine konz. Lösung von Silberoxyd in der eben nötigen Menge Ammoniak und längere Zeit auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Es trat keine Spiegelbildung ein.

III. 4 g wasserhaltiges Calciumglykolat wurden mittels der berechneten Menge Oxalsäure in 100 ccm Wasser zersetzt, das Filtrat vom Calciumoxalat mit dem aus 20 g Nitrat bereiteten Silberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt. Bei 60° begann die Reaktion, das Silberoxyd verschwand, die Lösung schwärzte sich. Dann wurde noch 4 Stunden erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte. In der vom Silber abfiltrierten Lösung war durch Salzsäure noch gelöstes Silber, aber keine Oxal-

Digitized by Google

säure nachzuweisen. Das ausgeschiedene Silber gab an Salzsäure geringe Mengen von Oxalsäure ab. Ameisensäure kommt aus dem bei Äpfelsäure angegebenen Grunde nicht in Betracht.

Glycerinsäure.

Mit der Glycerinsäure wurde eine Verbindung oxydiert, welche die Gruppe CH_2OH enthält, die also Glykolsäure hätte ergeben können. Stoffe der Art, wie Glycerin[1]) Glucose, Fructose, Gluconsäure[2]), Saccharin[3]) und Lactobionsäure[4]) sind bereits von Kiliani zum Zwecke der Darstellung von Glykolsäure mit Silberoxyd behandelt. Da Kiliani bei seiner Arbeitsweise bei 50°, meist in neutraler Lösung, aus allen diesen Stoffen Glykolsäure erhielt, glaubt er[5]), daß aus allen Körpern, welche CH_2OH enthalten, Glykolsäure entsteht. Allerdings weist er[6]) darauf hin, daß bei höherer Temperatur, „auf dem siedenden Wasserbade", nur sehr wenig Glykolsäure entsteht. Arbeitet man nun aber bei höherer Temperatur mit alkalischer Lösung, so wird überhaupt keine Glykolsäure gebildet und kann auch als Zwischenprodukt nicht entstanden sein, da sie unter diesen Umständen beständig ist.

Glycerinsäure wurde von Nef[7]) in neutraler Lösung mit Silberoxyd bei 70—75° oxydiert. Er erhielt dabei Oxalsäure und unveränderte Glycerinsäure, aber keine Glykolsäure. Über Kohlensäure und Ameisensäure gibt er nichts an.

5 g glycerinsaures Ammon wurden mit dem Silberoxyd aus 35 g Nitrat in einer Lösung von 150 ccm 4prozentiger Natronlauge und 100 ccm Wasser erwärmt. Bei 70° begann die Reaktion, nach 5 Minuten war alles Silberoxyd reduziert. Ein Zehntel des Filtrats vom Silber

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2414 (1881).
[2]) Diese Annalen **205**, 181, 187, 188, 191 (1880).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 701 (1882).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2307 (1880).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2414 (1883).
[6]) Diese Annalen **205**, 191 (1880).
[7]) Diese Annalen **335**, 321 (1904).

Digitized by Google

diente zur Bestimmung der Kohlensäure, $^4/_5$ zur Bestimmung der übrigen Produkte. Im Filtat von Calciumoxalat wurde nur unveränderte Glycerinsäure aufgefunden und als Calciumsalz, 1,60 g, Schmelzp. 135°, gekennzeichnet. Gefunden wurden 0,57 g Kohlensäure, 0,915 g Ameisensäure, 1,71 g Oxalsäure und 1,10 g Glycerinsäure. Wiedergefundener Kohlenstoff 87,7 Proz. Auf 1 Mol oxydierter Glycerinsäure waren also 0,43 Mol CO_2, 0,66 HCOOH und 0,63 $H_2C_2O_4$ gebildet. Die Versuchsfehler waren hiernach ziemlich groß. Nefs Theorie, daß die Oxydation der Glycerinsäure über die Zwischenprodukte Tartronaldehyd, Tartronsäure und Mesoxalsäure zu Oxalsäure und Ameisensäure führt, kann bei Anwendung alkalischer Lösungen nicht richtig sein, da Tartronsäure unter diesen Bedingungen nur schwer oxydiert wird und keine Ameisensäure liefert.

Gluconsäure.

2,00 g Gluconsäure wurden in 100 ccm 4prozentiger Natronlauge und 250 ccm Wasser mit dem Silberoxyd aus 30 g Nitrat 25 Minuten auf 80° erwärmt. Verbrauchtes Silbernitrat 28,64 g. CO_2 0,490 g, H_2CO_2 0,700 g, $H_2C_2O_4$ 1,495 g. Wiedergefundener Kohlenstoff 97,0 Proz. Das Filtrat von Calciumoxalat gab beim Eindampfen nicht die charakteristischen Krystalle von Calciumglykolat. Auf 1 Mol Gluconsäure waren also 1,09 Mol CO_2, 1,54 Mol H_2CO_2 und 1,63 Mol $H_2C_2O_4$ entstanden. Verbrauchter Sauerstoff 8,42 Atome, berechnet 7,5 Atome.

Glycerin.

Kiliani[1]) behandelte Glycerin mit Silberoxyd unter Zusatz von Calciumhydroxyd. Außer Glykolsäure erhielt er Ameisensäure. Nef[2]) fand bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd dasselbe. Der folgende Versuch hatte dasselbe Ergebnis und zeigte außerdem, daß weder Kohlensäure noch Oxalsäure entsteht.

[1]) Ber. d. d. chem. chem. Ges. **16**, 2414 (1883).
[2]) Diese Annalen **335**, 321 (1904).

Digitized by Google

5 g reines Glycerin wurden mit dem Silberoxyd aus 30 g Nitrat und mit 200 ccm 4prozentiger Natronlauge erwärmt. Die Reaktion begann schon in der Kälte, bei 65° war nach 5 Minuten alles Silberoxyd reduziert. $^1/_5$ der Lösung gab beim Ansäuren keine Kohlensäure, die übrigen $^4/_5$ wurden wie gewöhnlich verarbeitet. Calciumacetat gab keinen Niederschlag, beim Eindampfen erstarrte die Lösung zu einem Brei von Calciumglykolat. Gefunden wurden 1,00 g Ameisensäure und 1,8 g Glykolsäure. Verbrauchtes Silbernitrat 30 g. Das entspricht 1 Mol Ameisensäure, 1,08 Mol Glykolsäure und 4 Atomen Sauerstoff. Die Reaktion war also glatt im Sinne der Gleichung

$$C_3H_8O_3 + 3O = H_2CO_2 + H_2C_2O_3 + H_2O$$

verlaufen, nur waren 4 Atome Sauerstoff statt der berechneten 3 verbraucht.

Mannit.

I. 3,64 g Mannit = 20 Mmol wurden mit dem Silberoxyd aus 50 g Nitrat, 200 ccm 4prozentiger Natronlauge und 150 ccm Wasser erwärmt. Bei 40° trat Spiegelbildung ein, bei 76° war nach 20 Minuten alles Silberoxyd reduziert. Glykolsaures Calcium war im Filtrat vom Calciumoxalat nicht zu finden. Glykolsäure, welche nach Kilianis Ansicht aus allen Verbindungen, welche CH_2OH enthalten, entstehen sollte, kann also unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt nicht entstanden sein, da sie in alkalischer Lösung gegen Silberoxyd beständig ist. Gefunden wurden 0,358 g CO_2, 0,800 g H_2CO_2 und 1,757 g $H_2C_2O_4$, entsprechend 1 Mol CO_2, 2,05 Mol H_2CO_2 und 2,41 Mol $H_2C_2O_4$. Der wiedergefundene Kohlenstoff entspricht nur wenig mehr als der Hälfte des angewandten.

II. Der Versuch wurde genau wie der erste ausgeführt, nur wurde das Oxyd aus 65 g Silbernitrat angewandt, von denen 59,7 g verbraucht wurden. Glykolsäure war nicht vorhanden. Gefunden wurden 0,675 g CO_2, 0,744 g H_2CO_2, 2,458 g $H_2C_2O_4$, entsprechend 1 Mol CO_2, 1,06 Mol H_2CO_2 und 3,03 Mol $H_2C_2O_4$. Auch hier waren nur etwa $^2/_3$ des angewandten Kohlenstoffs wieder-

Digitized by Google

gefunden, es müssen also noch weitere Oxydationsprodukte gebildet sein, die bisher der Beobachtung entgangen sind.

III. Ein dritter Versuch wurde mit 35 g Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung und 1,82 g Mannit angestellt. Durch ihn wurde festgestellt, daß keine Kohlensäure entsteht, wenn man statt Silberoxyd das schwächer wirkende Nitrat verwendet (vgl. Einleitung).

Glucose.

Kiliani[1]) erhielt aus Glucose mit Silberoxyd in wäßriger Lösung bei 50—55° Kohlensäure, Glykolsäure und Oxalsäure, bei der Temperatur des siedenden Wasserbades aber sehr wenig Glykolsäure. Tollens[2]) oxydiert mit ammoniakalischer Silberlösung (mit Natronlauge gefälltes Silberoxyd, das, ohne vom Natriumnitrat getrennt zu sein, in Ammoniak gelöst wurde) und sagt, daß 1 Mol Glucose 6 Atome und mehr Sauerstoff verbraucht, also wohl 6 Mol Ameisensäure gebildet wurden. In der Tat erhielt er sehr viel Ameisensäure, mehrfach auch Oxalsäure, Kohlensäure nur in sehr geringer Menge.

Die folgenden Versuche zeigen, daß bei höherer Temperatur in ätzalkalischer Lösung mit Silberoxyd keine Glykolsäure entsteht, ferner, daß Silbercarbonat schwächer wirkt als das Oxyd, was sich auch darin äußert, daß im Verhältnis zur Ameisensäure viel weniger Oxalsäure gebildet wird.

I. 2,0 g Glucose, Silberoxyd aus 30 g Nitrat, 100 ccm 4prozentiger Natronlauge und 200 ccm Wasser wurden 20 Minuten auf 76° erwärmt. Das Silberoxyd war fast vollständig reduziert. Glykolsäure konnte im Filtrat vom Calciumoxalat nicht nachgewiesen werden. Wiedergefundener Kohlenstoff 93,6 Proz. Gefunden wurden 0,406 g CO_2, 0,350 g H_2CO_2 und 2,08 g $H_2C_2O_4$, also auf 1 Mol oxydierter Glucose 0,82 Mol CO_2, 0,64 Mol H_2CO_2 und 2,10 Mol $H_2C_2O_4$. Verbrauchter Sauerstoff 8,0 Atome, berechnet 8,58 Atome.

[1]) Diese Annalen **205**, 191 (1880).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 921 (1883).

Digitized by Google

II. 2,0 g Glucose, Silbercarbonat aus 35,0 g Nitrat, die zur Lösung erforderliche Menge Ammoniak und 200 ccm Wasser wurden im Wasserbade erwärmt. Die Reaktion begann schon in der Kälte, nach 30 Minuten langem Erwärmen auf 75—80° war die 18,2 g Nitrat entsprechende Menge Silbercarbonat reduziert. Gefunden wurden 0,358 g Ameisensäure und 0,203 g Oxalsäure, entsprechend 1 Mol Ameisensäure auf 0,2 Mol Oxalsäure, während das Verhältnis bei Versuch I 1 Mol Ameisensäure auf 3,3 Mol Oxalsäure war. Kohlensäure wurde aus dem bei Weinsäure angegebenen Grunde nicht bestimmt.

Propylenglykol

ist von Nef[1]) bereits unter verschiedenen Bedingungen oxydiert worden. Als Produkte findet er beispielsweise aus 10 g Glykol 4,7 g Essigsäure, geringe Mengen Milchsäure, aber niemals Glykolsäure. Eine Nachprüfung zeigte, daß Propylenglykol auch in nur schwach alkalischer Lösung ähnlich wie Glykolsäure, Milchsäure und Äpfelsäure längst nicht so leicht oxydiert wird, wie die übrigen untersuchten Stoffe. 2,25 g Propylenglykol wurden mit Silberoxyd, 10 ccm 5prozentiger Natronlauge und Wasser erhitzt. Bei 75° begann die Reaktion, erst bei 98° trat lebhaftere Kohlensäureentwicklung ein, die nach 30 Minuten schwächer wurde. Gefunden wurden 0,80 g Essigsäure; Milchsäure war bei Anwendung der geringen Menge Substanz nicht nachzuweisen.

Isopropylalkohol.

3,6 g Isopropylalkohol wurden mit dem Silberoxyd aus 35 g Nitrat, 20 ccm 5prozentiger Natronlauge und 100 ccm Wasser 15 Minuten auf freier Flamme gekocht. Nach dieser Zeit war die braune Farbe des Oxyds noch unverändert, es löste sich klar in Ammoniak. Man kann also den Isopropylalkohol wohl praktisch als nicht oxydierbar bezeichnen.

[1]) Diese Annalen **335**, 313 (1904).

Digitized by Google

II. Über Parabansäure;

von *Adolf Asche.*

Bei der *Darstellung* von Parabansäure nach Menschutkin[1]) wurden sehr wechselnde und oft äußerst geringe Ausbeuten erhalten. Folgende etwas abgeänderte Vorschrift führt sicher zu befriedigenden Ausbeuten. 50 g = 39 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1,3, werden in einer Porzellanschale auf 70° erwärmt und 8,4 g *Harnsäure*, so rasch es das Schäumen erlaubt, eingetragen. Die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand in etwa 20 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1,4 gelöst, wieder verdampft und nochmals mit 10 ccm derselben Säure ebenso behandelt. Sollte die Gasentwickelung noch nicht aufgehört haben, so dampft man nochmals mit 10 ccm Salpetersäure ein. Der gewogene Rückstand wird aus $1^1/_2$ Teilen siedenden Wassers umkrystallisiert. Die Parabansäure ist nach dem Decken mit wenig Wasser sofort rein, frei von Oxalsäure und schmilzt bei 243 bis 245° unter Zersetzung.

Die noch in Lösung befindliche Parabansäure ist kaum frei von Oxalsäure zu gewinnen. Man macht sie am besten als oxalursaures Ammon oder *Oxalursäure* zugute. Zu dem Zwecke macht man die Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch, läßt über Nacht stehen und saugt dann das oxalursaure Ammon ab. Wenn es Oxalsäure enthält, krystallisiert man aus heißem Wasser um. Zuweilen scheiden sich aus den Mutterlaugen auf Zusatz von Salzsäure noch geringe Mengen von freier Oxalursäure ab. Wenn das oxalursaure Ammon viel Ammonoxalat enthält, so läßt es sich davon nicht oder nur schwer durch Umkrystallisieren befreien. Man arbeitet dann am besten auf freie Oxalursäure, indem man das Ammonsalz in heißem Wasser löst und nach

[1]) Diese Annalen 172, 74 (1874).

Digitized by Google

dem Erkalten auf 60—70°, bevor Krystallisation eintritt, mit Salzsäure übersättigt. Man erhält so 1,8—1,9 g oder 32—33 Proz. der theoretischen Ausbeute an Parabansäure und 1,1 g oder 16,8 Proz. der berechneten Menge an Oxalursäure, im ganzen also etwa 50 Proz. der theoretischen Ausbeute. Die von Menschutkin angegebenen Ausbeuten, $^1/_3$ der angewandten Harnsäure, wurden trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen niemals erreicht. Tollens und Wagner[1]) erhielten durch Oxydation von Harnsäure unter bestimmten Bedingungen ein Produkt, das sie als *Parabansäurehydrat* ansprachen. Nach 12stündigem Trocknen bei 150—160° gewannen sie daraus durch Umkrystallisieren aus Wasser wasserfreie Parabansäure. Menschutkin[2]) gelang es nicht, dieses Hydrat darzustellen, er fand nur unreines Alloxan. Daraufhin hat Tollens[3]) genauere Angaben über die Darstellung des Hydrats gemacht. Um womöglich nach dieser Vorschrift bessere Ausbeuten an Parabansäure zu erhalten, wurden 8,4 g Harnsäure genau nach Tollens' Angaben verarbeitet. Gewonnen wurden 4,29 g Krystalle. Eine aus Wasser umkrystallisierte Probe zersetzte sich langsam zwischen 133—185° unter starker Rotfärbung, was auf Alloxan deutet. Die wäßrige Lösung der Krystalle färbte die Haut rot und erteilte ihr den bekannten unangenehmen Geruch.

0,7 g der Krystalle wurden in bekannter Weise durch Schwefelwasserstoff zu Alloxantin reduziert. Ausbeute 0,1 g schwerlösliche Kryställchen, welche mit Barytwasser einen veilchenblauen Niederschlag geben.

0,5075 g verloren bei 150—160° unter starker Rotfärbung 0,1950 g = 38,42 Proz. Wasser. Berechnet für Alloxantetrahydrat $C_4H_2N_2O_4.4H_2O$ 33,65 Proz. Tollens fand bei 150—160° 11,73 Proz. Wasser, berechnet für Parabansäurehydrat $C_3H_2N_2O_3.H_2O$ 13,65 Proz. Möglicher-

[1]) Diese Annalen **166**, 322 (1873).
[2]) Diese Annalen **172**, 75 (1874).
[3]) Diese Annalen **175**, 227 (1874).

Digitized by Google

weise hat er Alloxanmonohydrat, vielleicht durch Verwitterung des Tetrahydrats an der Luft entstanden, in Händen gehabt, für welches sich 11,25 Proz. Wasser berechnen. Jedenfalls waren die Versuche Tollens' Parabansäurehydrat darzustellen, ebenso erfolglos wie die Menschutkins.

III. Über Methylacetylharnstoff;

von *Hans Odenwald.*

Auch bei der *Darstellung* von Methylacetylharnstoff nach Hofmann[1]) waren die Ausbeuten sehr wechselnd und oft recht spärlich. Folgendes Verfahren gibt sicher gute Ausbeuten. 59 g Acetamid (1 Mol) werden in einem Becherglase von 4 Litern in 88 g Brom (0,55 Mol) gelöst, wobei darauf zu achten ist, daß sich möglichst wenig Brom verflüchtigt. Dann läßt man eine etwa 20prozentige Lösung von 56 g Kalihydrat (1 Mol) zufließen. Die rote Farbe verschwindet fast vollständig. Erhitzt man nun auf dem siedenden Wasserbade, so beobachtet man nach wenigen Minuten ein Aufbrausen, während die Lösung sich gelb färbt. Sie muß nun schwach sauer oder höchstens neutral, jedenfalls nicht alkalisch sein. Man erwärmt noch kurze Zeit und läßt dann erkalten. Die Krystallisation beginnt sofort und ist nach 24 Stunden beendigt. Man saugt dann ab und deckt mit wenig Wasser. Aus der Mutterlauge kann man noch eine zweite und zuweilen eine dritte Krystallisation erhalten. Wenn die Krystalle bromfrei gewaschen sind, liegt der Schmelzpunkt meist ohne weitere Reinigung bei 178 bis 180°.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2725 (1881).

Digitized by Google

Die Ausbeuten betrugen I. Kryst. 30—32 g, II. Kryst. 6—10 g, III. Kryst. 1—2 g; zusammen 40—41, im Mittel 40,5 g = 70 Proz. der berechneten.

Aus den letzten Mutterlaugen kann man noch etwas Methylacetylharnstoff auf folgende Weise gewinnen. Man dampft zur Trockne, kocht mit 75 ccm 90prozentigem Alkohol aus, saugt scharf vom Bromkalium ab, deckt mit etwas 90prozentigem Alkohol nach und destilliert auf dem Wasserbade, solange noch Alkohol übergeht. Aus dem Rückstande scheidet sich beim Erkalten Methylacetylharnstoff ab, der scharf abgesaugt und mit Wasser bromfrei gewaschen wird. Man erhält noch etwa 2,9 g oder 5 Proz. der theoretischen Ausbeute, so daß sich die Gesamtausbeute auf 75 Proz. erhöht. Hofmann erhielt „bei gut geleiteter Operation" bis zu 80 Proz. Diese gute Leitung besteht nun ausschließlich darin, daß das Brom während der Reaktion stets im Überschuß ist, so daß die Lösung niemals alkalisch wird, andrerseits das Bromacetamid aber nicht zu lange ohne eine genügende Menge Alkali erwärmt wird. Die Konzentration der Lauge ist wenigstens zwischen 5 und 20 Proz. ohne Einfluß, ebenso die Temperatur; bei wochenlangem Stehen vollzieht sich die Reaktion schon bei Zimmertemperatur. Auch läßt sich das Alkali ohne Beeinträchtigung der Ausbeuten durch Carbonat oder Bicarbonat ersetzen. Aber selbst ein geringer Überschuß von Alkali während der Reaktion setzt die Ausbeute bis auf 0 herab, während gleichzeitige Verminderung der Menge des Alkalis und Broms gegenüber der des Acetamids sie nur in dem zu erwartenden Verhältnis verringert. Auch nach Beendigung der Reaktion zugesetztes überschüssiges Alkali wirkt nur insofern, als es eine entsprechende Menge Methylacetylharnstoff zu Methylharnstoff verseift, Carbonat ist fast ohne Einfluß. Daraus geht hervor, daß die Reaktion sich in alkalischer Lösung in ganz anderer Richtung vollzieht als in saurer.

Digitized by Google

IV. Über Glykosin;

von *Hermann Kölln.*

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal entsteht hauptsächlich Glyoxalin, daneben sehr geringe Mengen von Glykosin, $C_6H_6N_4$. Man kann nun die Ausbeute an Glykosin sehr erheblich vergrößern, wenn man folgendermaßen verfährt.

25 ccm Paraldehyd werden in einem hohen Zylinder oder Becherglase vorsichtig mit 25 ccm Wasser unterschichtet, darunter ebenso 20 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1,4, und 10—15 Tropfen rote rauchende Salpetersäure gebracht. Dann bringt man den Zylinder lose verschlossen in Wasser von Zimmertemperatur, wobei darauf zu achten ist, daß das Kühlwasser höher steht als der Inhalt des Zylinders. Wenn die Schichten sich nach einigen Tagen gemischt haben und die Gasentwicklung aufgehört hat, dampft man den Inhalt mehrerer Zylinder mehrmals unter Zusatz von Wasser zur Sirupdicke ein, um flüchtige Säuren möglichst zu vertreiben, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und verdünnt auf das doppelte Volum des angewandten Paraldehyds. Man kann auch größere Mengen Paraldehyds, bis zu 300 ccm, in einem Gefäße verarbeiten, doch sind dann die Verluste natürlich größer, wenn einmal durch zu stürmische Reaktion die Flüssigkeit herausgeschleudert wird. Man erhält so eine etwa 20prozentige Lösung von *Glyoxal.* 1 ccm gab nach Pickel[1]) 0,9 g Glyoxalosazon = 0,2193 g Glyoxal oder 16 Proz. der berechneten Ausbeute.

25 ccm der Lösung, entsprechend 5,5 g Glyoxal, werden in einem engen Becherglase im Ölbad von etwa 130° eingedampft, bis die Temperatur im Sirup 120° beträgt. Zugleich werden 25—30 g über Schwefelsäure getrocknetes Ammonacetat auf dieselbe Temperatur ge-

[1]) Diese Annalen 232, 231 (1886).

Digitized by Google

bracht; das geschmolzene Salz wird nach und nach zu dem Glyoxal gegeben. Unter heftiger Reaktion steigt die Temperatur auf 130°. Die entstandene schwarzbraune Flüssigkeit wird zur Beseitigung des überschüssigen Ammonacetats bei 100—110° zur Trockene gebracht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, das schwarze Rohglykosin abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zuerst durch Übersaugen eines Luftstroms, dann bei 70° getrocknet. Man erhält etwa 2,7 g. Zur Reinigung gibt man es in eine Reibschale und löst es unter Zerreiben und öfterem Anwärmen in 35 prozentiger Salzsäure, die man tropfenweise zugibt, auf. Alsdann verdünnt man mit Wasser auf 50—100 ccm, kocht mit eisenfreier Tierkohle einige Minuten, läßt etwa 24 Stunden, zuerst in der Wärme, stehen und filtriert. Die braune Lösung wird durch nochmaliges Kochen mit Tierkohle farblos. Man fällt nun mit Ammoniak unter Vermeidung eines Überschusses und saugt das weiße *Glykosin* ab. Man erhält etwa 1,8 g = 42,5 Proz. der theoretischen Ausbeute.

0,1628 g gaben 58,4 ccm feuchtes Stickgas bei 16,5° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_6N_4$	Gef.
N	41,79	41,63

Das nunmehr leicht zugängliche Glykosin soll einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

Bei den Versuchen, das Glykosin vorteilhafter nach Pinner[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Trichlormilchsäure darzustellen, wurden aus 5 g Säure nur 0,9 g rohes und daraus 0,3—0,4 g reines Glykosin erhalten.

Über die *Darstellung der Trichlormilchsäure* aus Chloral über das Nitril nach Pinner[2]) ist folgendes zu bemerken. Die Darstellung des Trichlormilchsäurenitrils gab stets ein stark durch unverändertes Chloralhydrat

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2000 (1884).

[2]) Diese Annalen 179, 79 (1875); Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1997 (1884).

Digitized by Google

verunreinigtes Präparat. Daher wurde das Verfahren folgendermaßen abgeändert. 500 g gelbes Blutlaugensalz werden in ein Gemisch von 650 g Wasser und 350 g konz. Schwefelsäure eingetragen und in einem 3 Literkolben mit kurzem Rückflußkühler erhitzt. Die Dämpfe werden in drei Waschflaschen, die zusammen mit 400 ccm Wasser beschickt sind, geleitet. Gegen die Gefahr des Zurücksteigens genügt eine Sicherheitskugel an der ersten Flasche. Sobald die Gasentwicklung trotz heftigen Kochens aufhört, unterbricht man. Man erhält so 550 g 15prozentige Blausäure, also 82,5 g HCN. Diese Säure wird auf 3 Bierflaschen, die mit je 100 g Chlorhydrat beschickt sind, gleichmäßig verteilt. Die Flaschen werden dann 4 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Der Inhalt wird auf dem Wasserbade so weit eingedampft, daß eine Probe beim Erkalten erstarrt. Weiteres Erhitzen verringert die Ausbeute, da sich zu viel Nitril verflüchtigt. Das Nitril wird auf einem Tonteller getrocknet, es zeigt ohne weitere Reinigung den Schmelzp. 58—61°. Ausbeute 252 g oder 71 Proz. der berechneten. Zur Überführung in *Trichlormilchsäure* erhitzt man das rohe nicht getrocknete Nitril zweckmäßig auf dem Wasserbade mit der doppelten Menge konz. Salzsäure auf 70—80° und leitet einen kräftigen Strom von Chlorwasserstoff ein, bis eine Probe keine Blausäurereaktion mit Kali und Eisenoxyduloxyd mehr zeigt. Leitet man den Chlorwasserstoff in die kalte Lösung, so steigt die Temperatur, wenn der Strom nicht sehr kräftig ist, nur auf 40° und man erhält dann nur das Trichlormilchsäureamid, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 95—96° schmilzt. Bei 70—80° aber ist die Verseifung zur Säure vollständig, und wenn man nach dem Eindampfen die dickflüssige Krystallmasse mit 2—3 Teilen Äther auszieht, den Äther verdunstet und den zurückbleibenden Sirup im Vakuum krystallisieren läßt, so erhält man nahezu reine Trichlormilchsäure, welche bei 70° erweicht und bei 80—83°

Digitized by Google

schmilzt. Ausbeute aus 300 g Chlorhydrat 290 g oder 82 Proz. der berechneten. Beim Umkrystallisieren aus Benzol gewinnt man 90 Proz. des Rohprodukts an reiner Säure, welche, bei 90—100° im Vakuum getrocknet, bei 115° sintert und bei 118—119° schmilzt, was mit den Angaben von Anschütz und Haslam[1]) übereinstimmt, während Pinner 105—110° fand.

V. Über Tartronsäure;

von *August Prüsse.*

In den Angaben über den *Schmelzpunkt* der Tartronsäure finden sich merkwürdige Abweichungen. Kekulé[2]) gibt 148° an, Gruber[3]), der die Säure nach Kekulés Methode darstellte, 155°, Demole[4]) fand 150°, Grimeaux[5]) 145—147°, Petriew[6]) 150°, Gruber[7]) 155°. Andererseits fanden Dessaignes[8]) ungefähr 175°, Conrad und Bischoff[9]) 183°, Pinner[10]) 184°, Osten[11]) 185°, Böttinger[12]) 183°.

Eine *Nachprüfung* hat nun ergeben, daß Osten gar *keine Tartronsäure, sondern Weinsäure* in Händen gehabt hat; die nach Demole, Kekulé, Pinner, Conrad und Bischoff, sowie nach Deichsel[13]) dargestellten Präparate schmolzen sämtlich bei 156—158° unter Gasent-

[1]) Diese Annalen **253**, 132 (1889).
[2]) Diese Annalen **221**, 250 (1883).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 514 (1879).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1789 (1877).
[5]) Bull. soc. chim. I, **21**.
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 414 (1878).
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 516 (1879).
[8]) Diese Annalen **82**, 362 (1852).
[9]) Diese Annalen **209**, 222 (1881).
[10]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 753 (1885).
[11]) Diese Annalen **343**, 152 (1905).
[12]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 729 (1881).
[13]) Journ. prakt. Chem. **93**, 203 (1864).

Digitized by Google

wicklung und zeigten, mit einem analysierten, nach Demole bereiteten gemischt, keine Änderung des Schmelzpunktes. Wie die stark abweichenden Angaben von Böttinger, Pinner, sowie Conrad und Bischoff zu erklären sind, muß dahingestellt bleiben.

Nach Osten wurden 10 g Weinsäure mit einem Gemisch von Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid nitriert und der Brei feiner Nadeln 15 Tage im offenen Becherglase stehen gelassen. Die entstandenen großen wasserklaren Krystalle, 8,0 g, wurden aus wenig Wasser umkrystallisiert. I. Kryst. 4,0 g, Schmelzp. 169—170°, bei 185° trat Gasentwicklung ein, so daß man leicht verleitet wird, diese Temperatur als Schmelzpunkt anzunehmen, was Osten wohl getan hat. II. Kryst. 2,0 g, Schmelzpunkt 165—170°. III. Kryst. 0,9 g, Schmelzp. 158—163°. IV. Kryst. 0,4 g, Schmelzp. 150—157°. Auch bei diesen Krystallisationen wurde bei 185° Gasentwicklung beobachtet. 2 g von Krystallisation I gaben in wäßriger Lösung mit Calciumacetat 3,2 g *Kalksalz.* Berechnet für $C_4H_4O_6Ca.4H_2O$ 3,46 g.

I. 0,5228 g verloren bei 180° 0,1390 und gaben 0,1130 CaO.
II. 0,4496 g „ „ 180° 0,1207 „ „ 0,0978 CaO.

	Ber. für $C_4H_4O_6Ca.4H_2O$	Gef. I	Gef. II
H_2O	27,71	26,59	26,90
Ca	15,38	15,45	15,52

Bei einem zweiten Versuch wurde das Nitriergemisch 16 Tage in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Gefäße stehengelassen. Der anfangs ausgeschiedene Brei von Nitroweinsäure hatte sich nicht verändert und löste sich vollkommen in Äther. Offenbar wird die Nitroweinsäure im offenen Gefäße durch angezogenes Wasser zu Weinsäure verseift.

Tartronsäure nach Demole.

Nitroweinsäure wurde nach der Vorschrift von Kekulé[1]) in einer Ausbeute von 55—65 Proz., im Mittel

[1]) Diese Annalen 221, 245 (1883).

Digitized by Google

60 Proz. der theoretischen erhalten. Wichtig ist, daß die Weinsäure vor dem Eintragen in die Salpetersäure fein gepulvert wird. Die aus Äther umkrystallisierte Säure ist an der Luft ziemlich beständig. Von 3 g, die 14 Tage auf einem unbedeckten Uhrglase aufbewahrt waren, wurden durch Lösen in Äther und Verdunsten über Schwefelsäure 2,1 g unverändert zurückgewonnen.

25 g reine Nitroweinsäure wurden nach und nach in 75 ccm Alkohol, spez. Gew. 0,925 eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwicklung und Beginn der Krystallisation wurde die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet und die Krystalle abgepreßt. Ausbeute 8,35 g. Schmelzpunkt 115—125°. Zur Reinigung wurde die Säure dreimal mit je 20 ccm Äther ausgekocht. Der Rückstand wurde in mehr Äther gelöst, die Lösung im Exsiccator verdunstet. Die nunmehr rein weiße Tartronsäure schmolz bei 156—158° unter Zersetzung. Die früheren Extrakte, mit Ausnahme des ersten, wurden verdunstet, die zurückbleibende Tartronsäure abgepreßt und nochmals wie das Rohprodukt behandelt. Im ganzen wurden 3,9 g reine Säure, entsprechend 37,1 Proz. der berechneten Menge gewonnen. Bei einem zweiten Versuch wurden 8,4 g rohe und 4,3 g reine Tartronsäure, oder 42 Proz. der berechneten Menge gewonnen.

0,2000 g gaben 0,2190 CO_2 und 0,0611 H_2O.

	Ber. für $C_3H_4O_5$	Gef.
C	30,00	29,86
H	3,33	3,41

Tartronsäure nach Kekulé.

5 g dioxyweinsaures Natron wurden bei 50—60° auf dem Wasserbade in Wasser gelöst. Dann wurde etwas weniger als die berechnete Menge Salzsäure zugesetzt, die Lösung bei 30—40° eingedampft und zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der sirupförmige Rückstand wurde mit Äther ausgekocht und die beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende

Digitized by Google

Tartronsäure, wie oben beschrieben, gereinigt. Ausbeute 0,42 g vom Schmelzp. 156—158° = 15,8 Proz. der theoretischen. Da sich die Tartronsäure aus dem Sirup nur schwer ausäthern ließ, wurde der Rest derselben in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und durch Zusatz von Chlorbaryum *tartronsaures Barium* gefällt. Ausbeute 1,1 g = 18,3 Proz. der berechneten Menge.

0,1806 g verloren bei 110° 0,0120 und gaben 0,1523 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_3H_2O_5Ba.H_2O$	Gef.
H_2O	6,59	6,64
Ba	50,10	49,63

Gruber[1]) gibt für Bariumtartronat 1 oder $^1/_2$ Mol Wasser an.

Die gesamte Ausbeute betrug also 34 Proz. der theoretischen.

Bei einem zweiten Versuche wurden 0,8 g reine Tartronsäure, Schmelzp. 156—158°, = 30,2 Proz. der berechneten Menge gewonnen. Die Mischung mit der nach Demole dargestellten, analysierten Säure schmolz gleichfalls bei 156—158°.

Tartronsäure nach Pinner.

80 g Trichlormilchsäurenitril, Schmelzp. 58—61° (vgl. die vorige Abhandlung), wurden in 30 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler gelöst und unter schwachem Sieden zunächst ein kräftiger, dann schwächerer Strom von getrocknetem Chlorwasserstoff eingeleitet, bis eine alkalisch gemachte Probe keine Blausäurereaktion mehr zeigte. Dann wurde in die vierfache Menge kalten Wassers gegossen, das abgeschiedene, krystallinisch erstarrende Öl abgesaugt und das Filtrat mit Äther erschöpft. Gewonnen wurden 50 g Krystalle vom Schmelzpunkt 50—55° und aus dem Äther 49 g vom Schmelzpunkt 88—94°, zusammen 99 g oder 97,4 Proz. der für Trichlormilchsäureester berechneten Menge. Die bei 50

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 517 (1879).

Digitized by Google

bis 55° schmelzenden Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 66—67° des reinen Esters.

22,14 g des reinen Esters wurden in einer 10prozentigen Lösung von 25 g Natronhydrat gelöst, die Lösung wurde nach kurzem Stehen mit Essigsäure schwach angesäuert und durch Zusatz von Chlorbarium *tartronsaures Barium* gefällt. Ausbeute 14,5 g = 55 Proz. der berechneten.

0,1804 g verloren bei 110° 0,0070 g und gaben 0,1586 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_3H_2O_5Ba.{}^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	3,40	3,88
Ba	51,90	51,73

Die durch Ausäthern gewonnene Substanz vom Schmelzp. 88—94° bestand offenbar zum größten Teil aus freier Trichlormilchsäure. Sie eignete sich ebenso gut zur Darstellung der Tartronsäure. Aus 22,14 g und 30 g Natronhydrat wurden 12,2 g tartronsaures Barium gewonnen, also 50 Proz. der berechneten Menge.

0,2000 g verloren bei 110° 0,0063 g und gaben 0,1758 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_3H_2O_5Ba.{}^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	3,40	3,55
Ba	51,90	51,75

10 g Bariumsalz wurden mit etwas weniger als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure behandelt, das Filtrat vom Bariumsulfat in einer flachen Schale bei 40° verdunstet. Die Krystalle wurden mit ganz wenig Wasser gedeckt und scharf abgepreßt. Erhalten wurden 4,13 g rohe Tartronsäure vom Schmelzp. 129 bis 136° oder 94 Proz. der berechneten Ausbeute und daraus durch Umkrystallisieren aus Äther in der oben beschriebenen Weise 2,03 g reine Säure, Schmelzp. 156—158°, oder 44 Proz. der berechneten Menge. Bei weiteren Versuchen wurden aus 5 g Bariumsalz 1,1 g = 47,8 Proz. und aus 10 g Bariumsalz 2,17 g = 47,2 Proz. der berechneten Menge an reiner Säure, im Mittel also 46,4 Proz. gewonnen. Die Mischung der Säure mit einem analysierten Präparat schmolz ebenfalls bei 156—158°.

Digitized by Google

Tartronsäure nach Conrad und Bischoff.

20 g Chlormalonsäureester wurden in einer konz. Lösung von 25 g Kalihydrat gelöst, die unter freiwilliger Erwärmung eintretende Reaktion wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, nach dem Erkalten mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und durch Chlorbarium *tartronsaures Barium* gefällt. Ausbeute 23,1 g = 79 Proz., bei einem zweiten Versuch aus 10 g Chlormalonsäureester 11,1 g = 76 Proz. der theoretischen.

I. 0,2173 g verloren bei 110° 0,0132.
II. 0,3199 g gaben 0,2713 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_3H_2O_5Ba.H_2O$	Gef. I	II
H_2O	6,59	6,08	—
Ba	50,10	—	49,90

10 g des Salzes gaben 2,45 g rohe und 1,9 g reine Tartronsäure = 40 Proz. der berechneten Ausbeute. Bei einem zweiten Versuche wurden aus 20 g Bariumsalz 5,15 g rohe und 4,57 g reine Säure = 48 Proz. der theoretischen Menge, im Mittel also 44 Proz. gewonnen. Die Säure schmolz bei 156—158°, die Mischung mit einem analysierten Präparat ebenso.

Tartronsäure nach Deichsel.

Dibrommalonsäure wurde nach der Vorschrift von Conrad und Reinbach[1]) dargestellt. Aus je 20,8 g Malonsäure wurden bei mehreren Versuchen 44 g = 83 Proz. der berechneten Ausbeute gewonnen, welche bei 114—120° schmolzen. Erst nach 10—14tägigem Trocknen im Vakuum über Natronkalk war der Schmelzpunkt auf 136—137° gestiegen und änderte sich dann nicht mehr. Conrad und Reinbach geben für das reinste Präparat 147° an, gewöhnlich wurde der Schmelzpunkt aber 5—10° tiefer gefunden. Eine Analyse der freien *Dibrommalonsäure* haben sie nicht ausgeführt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1817 (1902).

Digitized by Google

0,2941 g gaben 0,4148 AgBr, entsprechend 61,41 Proz. Br; berechnet 61,11 Proz.

Aus 13 g Dibrommalonsäure vom Schmelzp. 114 bis 120° wurden nach der Vorschrift von Conrad und Reinbach[1]) bei 3 Versuchen 5,1—5,7 g *mesoxalsaures* Natron = 53—58 Proz., und zweimal aus je 26 g 10,30 g = 52,3 Proz., im Mittel also 54,5 Proz. der theoretischen Ausbeute erhalten.

0,4235 g des Salzes, bei 120° getrocknet, gaben 0,3360 Na_2SO_4, entsprechend 25,69 Proz. Na; berechnet für $C_3O_5Na_2.2H_2O$ 25,55 Proz.

6,6 g mesoxalsaures Natron wurden nach der Vorschrift von Deichsel in 200 ccm Wasser gelöst und mit Natriumamalgam (7 g Natrium und 250 g Quecksilber) reduziert. Dann wurde nach dem Neutralisieren das *tartronsaure Barium* gefällt. Ausbeute 7,2 g = 81,8 Proz. der berechneten. Bei einem zweiten Versuche wurden aus 10 g mesoxalsaurem Natron 12 g tartronsaures Barium = 91,7 Proz. der berechneten Ausbeute gewonnen.

0,3665 g verloren bei 110° 0,1060 und gaben 0,3219 $BaSO_4$.

Ber. für $C_3H_2O_5Ba.{}^1/_2H_2O$		Gef.
H_2O	3,40	4,36
Ba	51,90	51,68

Aus 7,2 g Bariumsalz wurden in der oben angegebenen Weise 1,86 g rohe Tartronsäure, Schmelzpunkt 130—134°, und 1,4 g reine, Schmelzp. 156—158°, gewonnen, bei einem weiteren Versuche aus 10 g Bariumsalz 2,6 g rohe Säure, Schmelzp. 133—138°, und 2,12 g reine erhalten. Die Ausbeuten entsprechen 44,9 und 47 Proz. der berechneten.

Das Gemisch der reinen Säure mit einem analysierten Präparat schmolz ebenfalls bei 156—158°.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1819 (1902).

Digitized by Google

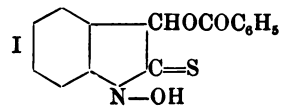
Am Stickstoff substituierte Derivate der Indol- und Indigogruppe;

von *August Albert.*

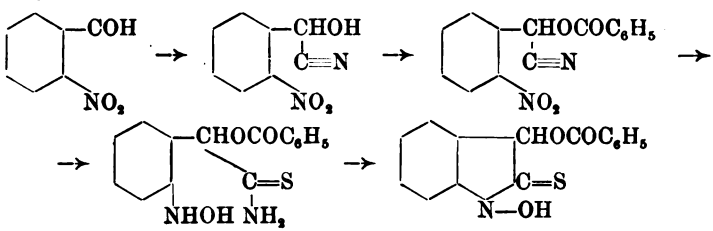
[Aus dem chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 27. Juli 1917.)

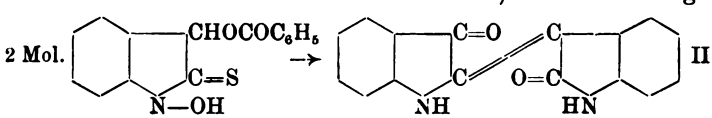
In meiner ersten Mitteilung über indigoide Farbstoffe[1]) habe ich ein neues schwefelhaltiges Derivat aus der Indolgruppe, das *N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol* be-



schrieben, das sich zur Darstellung indigoider Farbstoffe speziell des Indirubintypus geeignet erwies. Dieses Schwefelisologe des benzoylierten Trioxindols ist aus dem o-Nitrobenzaldehyd über sein Cyanhydrin[2]) leicht zugänglich, wie nachstehende Formelbilder veranschau-



lichen. Mit ihm ließen sich eine Reihe interessanter Umsetzungen vornehmen. Vor allem zeichnet es sich dadurch aus, daß unter dem Einfluß von Alkalien 2 Moleküle zu Indigoiden zusammentreten: mit alkalischen Reduktionsmitteln erhält man aus ihm Indirubin, mit Natronlauge

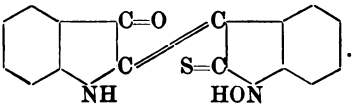


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 48, 474 (1915).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 49, 1382 (1916).

Digitized by Google

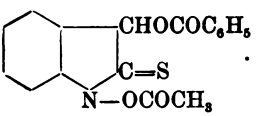
gibt es schon in der Kälte einen bisher unbekannten blauvioletten indigoiden Farbstoff, dem ich auf Grund seiner Eigenschaften folgende Konstitutionsformel zugeschrieben habe[1]):

III 

Die weiteren Untersuchungen über das oben erwähnte N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol (I) haben eine Reihe weiterer interessanter Ergebnisse zutage gefördert, über die ich hier etwas eingehender berichten möchte.

Tautomerieerscheinungen in der Indolgruppe.

Die Konstitution des schwefelhaltigen Indolabkömmlings (I) ließ sich, abgesehen von seiner einfachen Synthese, aus dem o-Nitrobenzaldehyd weiter noch dadurch erhärten, daß er mit wäßrigem Essigsäureanhydrid leicht unter Bildung eines *Acetylderivates* reagierte, dem nachstehende Konstitutionsformel zugeschrieben wurde:

IV 

Es konnte, wie ich weiter unten zeigen werde, ferner nachgewiesen werden, daß die am Stickstoff haftende

[1]) Versehentlich ist in die genannte Abhandlung die Analyse des Stoffes nicht gekommen. Sie sei deshalb hier nachgeholt.

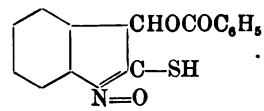
Analyse des aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierten und bei etwa 70° getrockneten Produktes:

7,925 mg gaben 18,86 CO_2 und 2,360 H_2O.
5,925 mg „ 14,20 CO_2 „ 1,980 H_2O.
5,360 mg „ 0,5 ccm Stickgas bei 22° und 712 mm Druck.
4,050 mg „ 3,305 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2N_2S$	Gef.	
C	65,31	64,91	65,36
H	3,40	3,33	3,74
N	9,52	9,83	—
S	10,91	11,20	—

Digitized by Google

Hydroxylgruppe acyliert worden war. Ähnlich aber wie bei den Säureamiden, — und aus einem Säureamid ist das N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol ja unmittelbar unter Ringschluß entstanden —, wird man annehmen müssen, daß unter gewissen Bedingungen ein Tautomeres möglich sein kann, ein Merkaptanderivat[1]) von folgender Konstitution:

V 

Diese naheliegende Annahme fand sich auch weiterhin bestätigt, denn die Gruppe N=O ließ sich durch Phenylhydrazin[2]), mit dem sie schon in der Kälte in essigsaurer oder alkoholischer Lösung spielend leicht reagiert, nachweisen. Es zeigte sich auch hier weitgehende Analogie der Nitroso-Gruppe mit dem Ketoncarbonyl, wie sie ähnlich vor einiger Zeit von P. Pfeiffer beschrieben ist.[3])

Während sich aber die Ketogruppe im allgemeinen mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu Phenylhydrazon vereinigt[4]), wobei jedenfalls die Bildung des Hydrazons über ein Zwischenprodukt, ein Additionsprodukt, führt:

$$>C=O + H_2N-NHC_6H_5 \rightarrow >C(OH)NH-NHC_6H_5 \rightarrow \rightarrow >C=N-NHC_6H_5$$

bleibt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin oder seiner asymmetrisch substituierten Derivate auf die N=O-Gruppe, wenigstens für den vorliegenden Fall, die Reaktion bei diesem Zwischenprodukt, dem Hydrat, stehen.

---

[1]) Vgl. Diss. von Walter Brunner, Freiburg 1914: Untersuchungen über β-Dimethyl-α-thioindolinon.

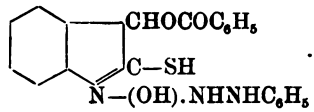
[2]) Auch mit Hydroxylamin scheint das Produkt zu reagieren; die Beschreibung dieser Reaktion bleibt einer weiteren Abhandlung vorbehalten.

[3]) Diese Annalen 411, 72 (1916).

[4]) Vgl. auch Phenylhydrazin-p-sulfosäure. Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1231 (1902).

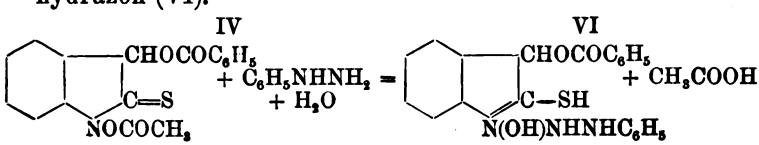
Digitized by Google

Man erhält aus N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol und Phenylhydrazin das *N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindolphenylhydrazonhydrat*:

VI 

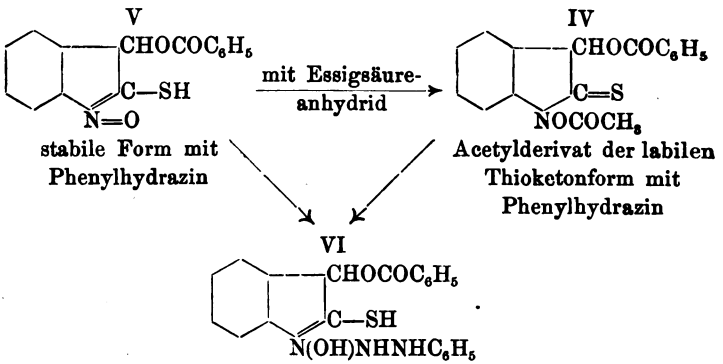
Versucht man ihm durch Erhitzen im Vakuum bei 100° 1 Molekül Wasser zu entziehen, so bräunt sich die anfangs schwach gelblich gefärbte Substanz allmählich, es sublimiert unter Schwefelwasserstoffabspaltung Benzoesäure und schließlich hinterbleibt eine rote Schmelze. Die Versuche, ein reines Anhydroprodukt zu isolieren, sind noch nicht abgeschlossen, doch glaube ich, daß es sich hierbei nicht um ein krystallwasserhaltiges Phenylhydrazon handelt, sondern vielmehr um molekular gebundenes Wasser, so daß die Annahme eines Hydrates, ähnlich wie bei den Phenylhydrazonen der Phenylhydrazin-p-sulfosäuren, berechtigt erscheint.

Das N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindolphenylhydrazonhydrat (VI) ist ein chemisch und physikalisch wohl charakterisiertes Derivat des N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindols in seiner tautomeren Merkaptanform (V). Von den beiden möglichen tautomeren Formen Merkaptan- (V) und Thioketonform (I) scheint die Merkaptanform (V) die beständigere zu sein und als solche meist in Reaktion zu treten. Von der Thioketonform ist bisher nur ein Abkömmling, das Acetylderivat (IV) isoliert worden. Es zeigt insofern ein eigenartiges Verhalten gegen Phenylhydrazin, als es damit fast ebenso leicht reagiert wie das freie N=O-Derivat (V). Phenylhydrazin spaltet den Acylrest schon in der Kälte ab und unter Umlagerung zur Merkaptanform bildet sich dasselbe Phenylhydrazon (VI).



Digitized by Google

Beide Formen, Thioketon- (I) und Merkaptanform (V) lassen sich also wechselseitig ineinander überführen. Das freie N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol in seiner bestandsfähigen Merkaptanform (V) reagiert mit wäßrigem Essigsäureanhydrid, und unter Umlagerung bildet sich das Acetylderivat der Thioketonform (IV). Dieser Abkömmling der labilen Form reagiert mit Phenylhydrazin unter Verdrängung der Acetylgruppe und ergibt unter Zurückbildung der stabilen Form das Phenylhydrazonhydrat des Merkaptanderivats (VI):



Die Strukturisomerie ist bei diesen beiden Isomeren, die unter Wanderung eines Wasserstoffatomes bei Verschiebung der Doppelbindung wechselseitig ineinander übergehen, derart realisiert worden, daß man es hier mit einer wahren Desmotropie zu tun hat.

Die Arbeit über Desmotropie bei schwefelhaltigen Derivaten in der Indolgruppe ist hiermit keineswegs erschöpft, sie wird speziell auch auf die Selenisologen übertragen. Einschlägige Versuche sind schon im Gang.

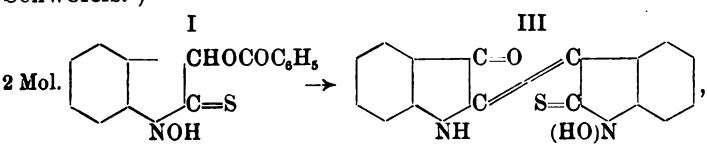
Wie Phenylhydrazin, reagieren mit dem N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol auch seine asymmetrisch alkylierten Derivate, ferner das p-Brom- und p-Sulfosäurederivat des Phenylhydrazins, bei denen aber nur z. T. die Hydrate selbst in reiner krystallisierter Form isoliert werden konnten, z. T. erst die aus ihnen dargestellten Farbstoffe (vgl. unten). Auch β-Naphthylhydrazin reagiert

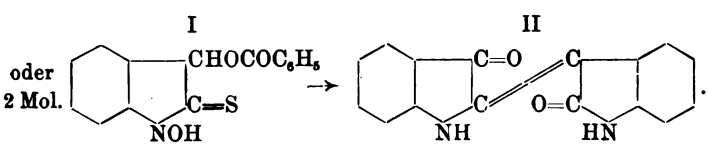
Digitized by Google

mit N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol unter Bildung eines wohl charakterisierten Naphthylhydrazinhydrats.

Am Stickstoff substituierte Indigoide.

Das N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindolphenylhydrazonhydrat (VI) erwies sich nun weiter nach der Richtung hin interessant, als es selbst wieder ungemein leicht unter Zusammentritt zweier Moleküle sich zu indigoähnlich konstituierten Farbstoffen umsetzt. Die Unterschiede zwischen diesen schwefelhaltigen Oxindolen und ihren Sauerstoffisologen bestehen darin, daß sich der Schwefel außerordentlich leicht eliminieren läßt, wodurch eine indigoide Kondensation ermöglicht wird, unter Bedingungen, bei denen das Sauerstoffisologe noch vollständig intakt bleibt.[1]) So reagiert das N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol mit Alkalien unter Bildung von Farbstoffen des Indirubintypus, und zwar je nach Wahl der Alkalien unter teilweiser oder vollständiger Entfernung des Schwefels.[2])



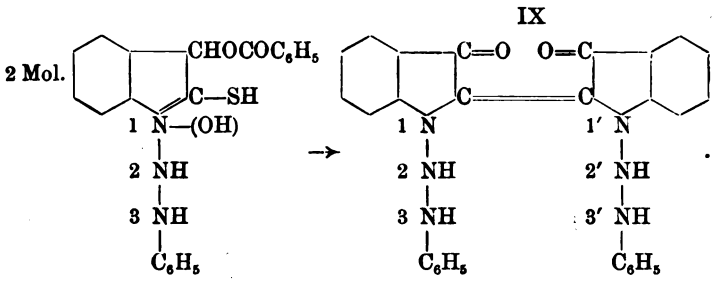


Ähnlich verhält sich das N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindolphenylhydrazonhydrat. Hier gelingt es, in der Kälte durch Alkalien eine Kondensation zweier Moleküle derart zu erzielen, daß ein schwefelfreies indigoides Produkt folgender Form resultiert:

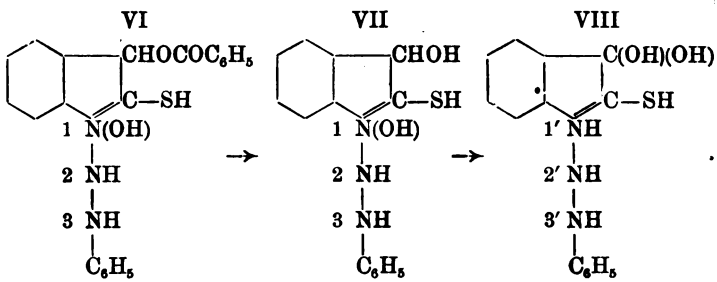
---

[1]) Vgl. Indigo aus Thioisatin. Zentralbl. **1902**, I, 1429.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 48, 476, 478 (1915).

Digitized by Google



Es ist anzunehmen, daß diese Reaktion, die nebenbei bemerkt auch bei Luftabschluß vor sich geht, also kein Oxydationsvorgang ist, über einige Zwischenprodukte verläuft. Nach Abspaltung von Benzoesäure tritt offenbar auch hier infolge Wechselwirkung zwischen Stickstoff 1 [1]) und gegenüberliegendem Kohlenstoffatom Austausch der am Stickstoff haftenden Hydroxylgruppe mit dem am gegenüberliegenden Kohlenstoffatom haftenden Wasserstoff ein.



2 Moleküle der Verbindung (VIII) treten unter Schwefelwasserstoffabspaltung zu dem Indigoiden IX zusammen. Da das Produkt in verdünnten wäßrigen Alkalien unlöslich ist, fällt es aus der Mutterlauge aus, und zwar in prachtvollen rot bis orangeroten Krystallen.

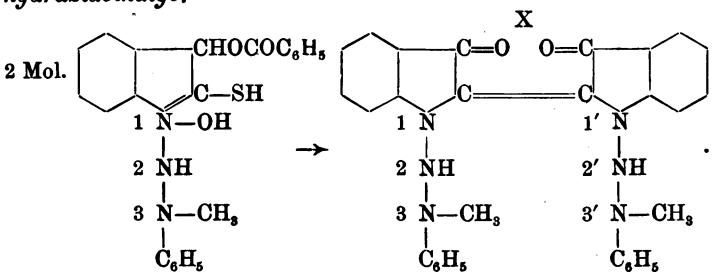
Der *N,N′-Phenylhydrazidoindigo* (IX) ist in Wasser, in verdünnten Alkalien und Säuren unlöslich, ebenso in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte. Er läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren und zeigt die Form von langen rechteckigen Tafeln, die bei etwa 237° unter starker Zersetzung schmelzen. Verküpbar

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 48, 477 (1915).

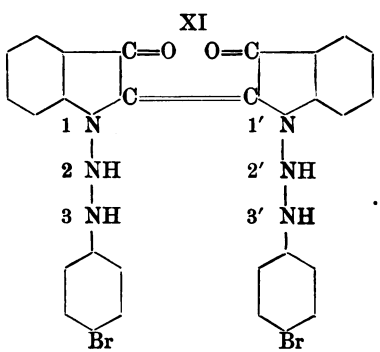
Digitized by Google

ist der Farbstoff, wie ich später zeigen werde, nicht, er wird vielmehr wie alle analogen Produkte, die weiter unten beschrieben sind, durch Reduktionsmittel tiefgehend zersetzt. Mit Mineralsäure erhält man stark dunkelgefärbte Salze, die durch Wasser wieder hydrolytisch gespalten werden.

Dieselbe indigoide Kondensation zeigen die auf Seite 244 erwähnten, dem N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindolphenylhydrazonhydrat ähnlich konstituierten Derivate. Aus dem N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol-α-methylphenylhydrazonhydrat erhält man den gelben *N,N'-Methylphenylhydrazidoindigo.*



Er krystallisiert aus Eisessig in dunkelgelben Nadeln vom Schmelzp. 202°. Die hier eingeführte Methylgruppe wirkt also farberhöhend. Dagegen hat sich durch Einführung eines Bromatoms in den Benzolring des Phenylhydrazinkernes die Farbe vertieft. Der *N,N'-p-Bromphenylhydrazidoindigo* ist von dunkelorangerroter Farbe. Er zersetzt sich im Capillarrohr bei 247°.

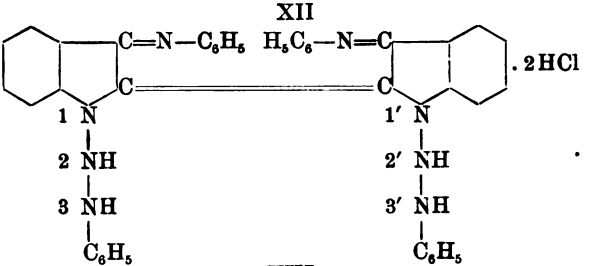


Digitized by Google

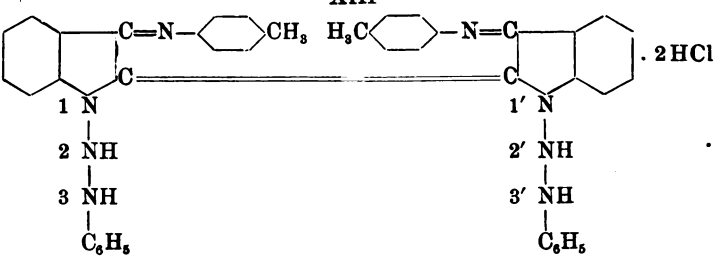
Über die Indigoide aus β-Naphthylhydrazin usw. soll an anderer Stelle eingehend berichtet werden.[1])

Der Nachweis für die angegebene Konstitutionsformel dieser am Stickstoff substituierten Indigoide ließ sich ferner durch die Darstellung einer Reihe von Derivaten erbringen. Die Anwesenheit von zwei Carbonylgruppen war auf doppelte Weise bestimmbar. Einmal reagieren alle diese Verbindungen mit salzsaurem Anilin und salzsaurem p-Toluidin unter Bildung der Chlorhydrate der entsprechenden *Anilin-* und *Toluidinderivate*:

XII

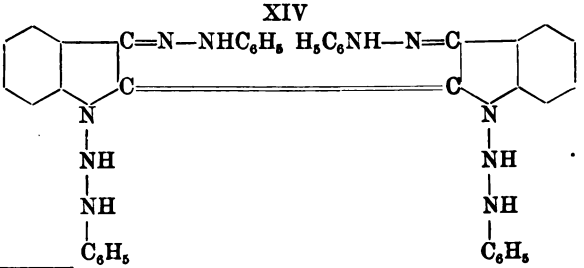


XIII



Ferner lassen sich mit Phenylhydrazin die *Phenylhydrazone* herstellen.

XIV



[1]) Vgl. die inzwischen erschienene Dissertation von Leopold Hurtzig, Der „N-N'-β-Naphthylhydrazidoindigo".

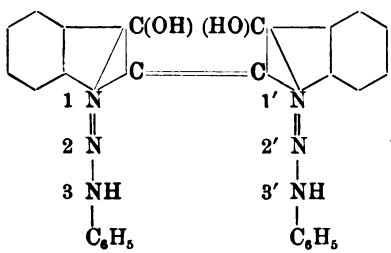
Digitized by Google

Beide Reaktionen, die Überführung in Anile und Phenylhydrazone, sprechen deutlich für den Ketoncharakter dieser Farbstoffe.

Tautomerieerscheinungen in der Indigogruppe.

Beim weiteren Studium dieser neuen Verbindungen zeigten sich unter Einhaltung gewisser Bedingungen eigenartige Farbreaktionen, die vermuten ließen, daß diese Indigoide nicht nur in der eben beschriebenen Ketonform, sondern auch in isomeren Formen zu reagieren vermögen. Für die Konstitution des N,N′-Phenylhydrazidoindigos (IX) war von vornherein noch eine zweite isomere Formel diskutabel.[1])

XV



Dabei wird angenommen, daß durch Wechselwirkung (vgl. IX) zwischen Carbonylkohlenstoffatom und Stickstoffatom 2 (2′) eine Abwanderung des Wasserstoffatoms vom Stickstoff 2 (2′) nach dem Carbonylkohlenstoffatom stattfindet.

Einige Reaktionen, die ich hier in Kürze beschreiben will, sprechen deutlich dafür, daß die jeweils eintretenden Veränderungen der Körperfarbe durch gewisse Agenzien hier auf intramolekularer Umlagerung beruhen mußten. Während nämlich der N,N′-Phenylhydrazidoindigo (IX) in verdünnten wäßrigen Alkalien unlöslich, in Alkohol nur schwer löslich ist, löst er sich spielend leicht in verdünnten alkoholischen Alkalien, wobei ein deutlicher Farbumschlag von Gelb- nach Blaurot eintritt. Dieser

[1]) Vgl. dazu P. Pfeiffer, diese Annalen **411**, 72 (1916).

Digitized by Google

Farbumschlag ist beim Methylderivat (X) noch auffallender. Der N,N'-Methylphenylhydrazidoindigo (X) löst sich in der Kälte, wenn auch schwer, so doch deutlich mit gelbroter Farbe in Alkohol. Beim Zusatz von alkoholischem Kali färbt sich die Lösung intensiv dunkelgrün. Beide alkoholische Lösungen, von IX und X, erhalten auf Zusatz von Wasser ihre ursprüngliche Farbe zurück. Auch durch Luftfeuchtigkeit wird der ursprüngliche Farbstoff regeneriert, eine Erscheinung, die sich durch Aufgießen der grünen alkoholischen Lösung auf weißes Filtrierpapier deutlich zu erkennen gibt. Die anfangs grün angefärbte Papierfaser wird an der Luft sofort wieder rot.

Dieselben Erscheinungen treten ein, wenn man die am Stickstoff substituierten Indigoide mit starker, etwa 10fach normaler wäßriger Natronlauge einige Zeit kocht, nur hier mit dem Unterschiede, daß die dunkelblauroten und dunkelgrünen Natriumsalze aus ihren Mutterlaugen als unlösliche Verbindungen ausfallen. Auf Zugabe von Wasser bildet sich allmählich unter Wiederherstellung des ursprünglichen Farbtones das Ausgangsprodukt zurück. —

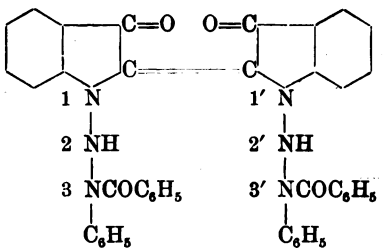
Ließ also ein derartiger Sprung im Farbton dieser Verbindung von Gelbrot nach Blaurot und von Gelb nach Dunkelgrün und umgekehrt die Annahme intramolekularer Umlagerung zu und hatte die Konstitution von XV ihre Berechtigung, so mußte vor allem versucht werden, die Anwesenheit der durch Abwanderung des Wasserstoffatoms vom Stickstoff 2 (2') nach dem Carbonylkohlenstoffatom entstandenen Hydroxylgruppen nachzuweisen. Dies gelang auf folgende Weise.

Läßt man auf das blaurote Natriumsalz des N,N'-Phenylhydrazidoindigos Benzoylchlorid einwirken, so treten je nach den Versuchsbedingungen 2 oder 4 Benzoesäurereste in das Molekül ein. Das Produkt mit 2 Benzoylgruppen schmilzt bei 190—191°, ist eine gelbrote Substanz und krystallisiert aus Alkohol in gelbroten Nadeln. Die

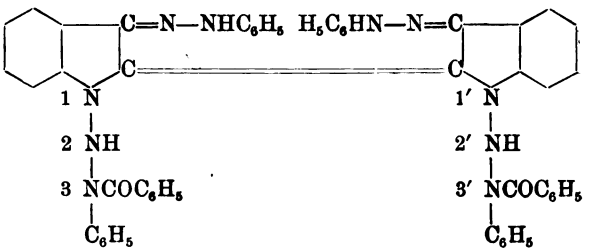
Digitized by Google

vierfach benzoylierte Verbindung schmilzt bei 158—159°, krystallisiert aus Alkohol in gelben bis gelbbraunen rhombischen Tafeln, spaltet, mit Natriumäthylat vorsichtig behandelt, 2 Benzoylgruppen wieder ab, und ergibt das zweifach benzoylierte Produkt vom Schmelzp. 190—191°. Der zweifach benzoylierte gelbrote Farbstoff gibt ein gelbes *Phenylhydrazon*, die Carbonylgruppe ist also unverändert geblieben, so daß dem *Dibenzoylprodukt* folgende Konstitution zugeschrieben werden konnte:

XVI



XVII



und Formel XVII dem Phenylhydrazon.

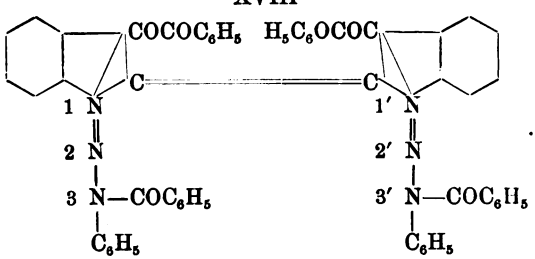
Dabei mußte vorläufig noch unentschieden bleiben, ob die Benzoylgruppen am Stickstoff 2 und 2′ oder am Stickstoff 3 und 3′ haften. Wie ich im folgenden zeigen werde, ließ sich auch darin eine Aufklärung erbringen, so daß nachweisbar dem zweifach benzoylierten N,N′-Phenylhydrazidoindigo die Konstitutionsformel XVI zukommt.

Versucht man aus dem vierfach benzoylierten N,N′-Phenylhydrazidoindigo vom Schmelzp. 158—159° ein Phenylhydrazon herzustellen, so erhält man unter Ab-

Digitized by Google

spaltung von 2 Mol. Benzoesäure das Phenylhydrazon des zweifach benzoylierten N,N′-Phenylhydrazidoindigos von Formel XVII. Man muß also annehmen, daß Phenylhydrazin in dem vierfach benzoylierten Produkt zwei Benzoylgruppen verdrängt, eine Reaktion, die sich vergleichen läßt mit der Zerlegung der Hydrazone durch Aldehyde, wie sie Herzfeld[1]) zuerst beschrieben hat. Eine solche Abspaltung der Benzoesäure durch Phenylhydrazin ist nicht gut erklärbar, wenn bei besetzter Stellung am Stickstoff 3 und 3′ in Formel XVI das zweite Paar der Benzoylgruppen am Stickstoff 2 und 2′ sich befindet, wohl aber, wenn man den *vierfach benzoylierten N,N′-Phenylhydrazidoindigo* eine tautomere Enolform zuschreibt:

XVIII



Aus dieser Verbindung vermag Phenylhydrazin wahrscheinlich infolge höherer Stabilität der Ketonform zwei Moleküle Benzoesäure zu eliminieren, und unter Rückwandlung aus der Enol- in die Ketonform bildet sich das Phenylhydrazon (XVII) des oben beschriebenen zweifach benzoylierten N,N′-Phenylhydrazidoindigos.

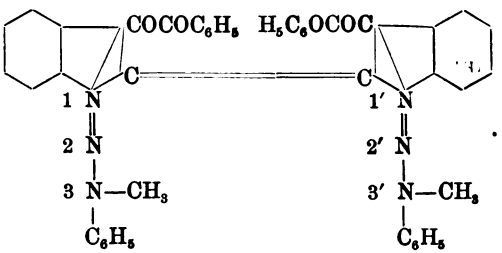
Zwingender noch für die Enolform und ein Beweis für die Wechselwirkung zwischen Carbonylgruppe und Stickstoff 2 (2′) ist das Verhalten des N,N′-Methylphenylhydrazidoindigos X gegen Benzoylchlorid und starke Natronlauge. Aus ihm läßt sich mit Benzoylchlorid nur ein zweifach benzoyliertes Produkt gewinnen, während ein vierfach benzoyliertes nicht zu erhalten ist. Bei be-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 442 (1895).

Digitized by Google

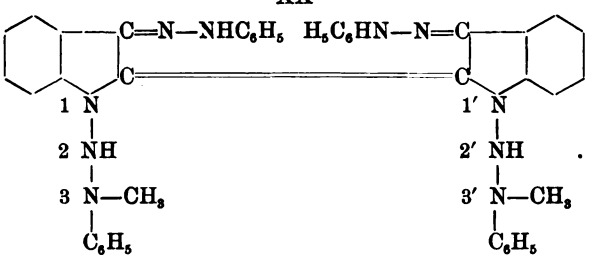
setzter Stellung am Stickstoff 3 (3′) (mit Methyl in X) kann also die Benzoylgruppe entweder nur an Stickstoff 2 (2′) oder nach Umlagerung in die Enolform in die Carbonylgruppe eingetreten sein. Nun werden aber auch hier durch Phenylhydrazin zwei Benzoylgruppen abgespalten unter Bildung des nichtbenzoylierten Phenylhydrazons des N,N′-Methylphenylhydrazidoindigos (XX). Die Benzoylgruppen haften also nicht am Stickstoff 2 (2′), die Konstitutionsformel des *N,N′-Dibenzoyl-iso-α-methylphenylhydrazidoindigos* ist demnach folgende:

XIX



Aus Alkohol krystallisiert er in gelbbraunen Tafeln vom Schmelzp. 150—151°. Das aus ihm gewonnene *Phenylhydrazon* ist mit dem Phenylhydrazon *des* nichtbenzoylierten *N,N′-Methylphenylhydrazidoindigos* der Ketonform identisch.

XX

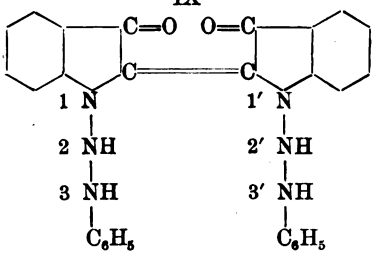


Hieraus ergibt sich das Bestehen einer Wechselwirkung zwischen Stickstoffatom 2 (2′) und dem Carbonylkohlenstoffatom, womit die Konstitutionsformel (XVI) des Dibenzoyl-N,N′-phenylhydrazidoindigos mit 2 Benzoylgruppen am Stickstoff 3 (3′) begründet ist.

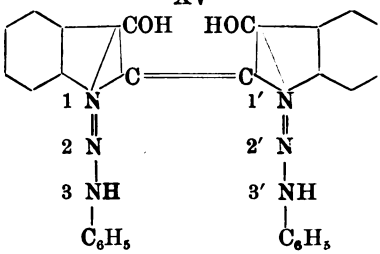
Digitized by Google

Aus all dem geht hervor, daß man es hier mit einer Klasse neuer indigoider Farbstoffe zu tun hat, die in zwei desmotropen Formeln, in einer (IX) Keto- und einer (XV) Enolform zu reagieren vermögen. Die Ketoform,

IX



XV

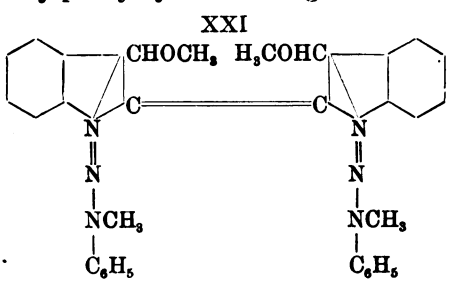


die beständigere, ist als solche in freiem Zustand existenzfähig, die Enolform nur als unbeständiges Natronsalz. Von der Ketoform konnten Anilide, Phenylhydrazone, am Stickstoff 3 (3′) benzoylierte und methylierte Derivate, von der Enolform am Sauerstoff benzoylierte Derivate hergestellt werden, wenn gleichzeitig Stickstoff 3 (3′) benzoyliert oder methyliert ist.

Das spektrochemische Verhalten der Farbstoffe, insbesondere die Beeinflussung des Farbtones durch den Wechsel des Chromophors in der Enolform, bleibt einer weiteren Arbeit vorbehalten.

Schließlich gelang es noch mit Dimethylsulfat und alkoholischem Kali die beiden Hydroxylgruppen in dem Iso-N,N′-methylphenylhydrazidoindigo zu verestern. Der

XXI



Dimethylester krystallisiert aus Ligroin in dunkelblauroten Tafeln vom Schmelzp. 105°. In den meisten or-

Digitized by Google

ganischen Lösungsmitteln löst er sich leicht mit blauroter Farbe auf.

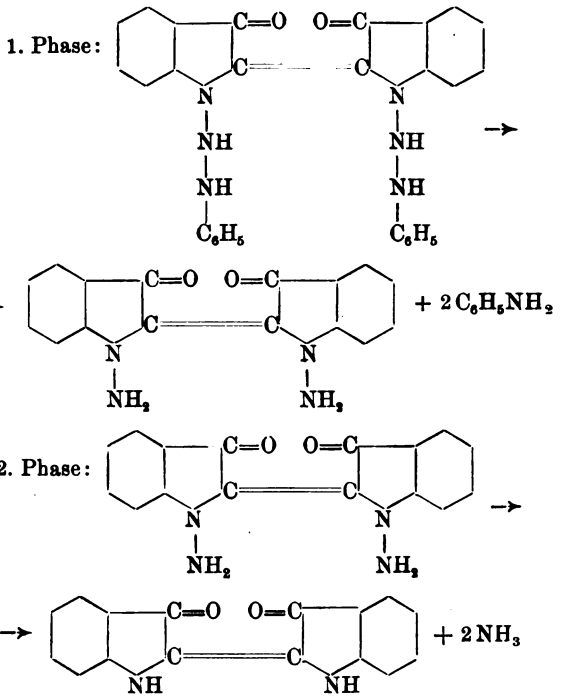
Reduktionsprodukte.

Wie schon auf S. 246 kurz bemerkt, lassen sich die beschriebenen, am Stickstoff substituierten Indigoide auch in ihrer Ketonform nicht verküpen, sie erleiden vielmehr durch Reduktionsmittel eine tiefgreifende Zersetzung. Je nach Art des angewandten Reduktionsmittels, ob nämlich in saurer oder alkalischer Lösung oder ob bei höherer oder niederer Temperatur die Einwirkung erfolgt, ergeben sich die verschiedenartigsten Endprodukte. Diese eigenartigen Reaktionen, speziell die Umsetzungen mit alkalischen Reduktionsmitteln, mögen hier kurz beschrieben werden. Die Reduktion in saurer Lösung z. B. mit Zinkstaub und Essigsäure bleibt einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten.

Von den bisher untersuchten alkalischen Reduktionsmethoden führt die Reduktion mit Schwefelammonium in benzolischer Suspension unter Abspaltung von Anilin und Ammoniak zu Indigo (vgl. exper. Teil). Dabei erzielte man, abgesehen von einem gelben, aus Schwefel bestehenden Bodensatz, eine klare gelbe Lösung, die den Indigo in einer Leukoform enthält; denn leitet man durch die filtrierte gelbe benzolische Lösung einen kräftigen Luftstrom hindurch, so scheidet sich alsbald Indigo in Flocken aus. Die Mutterlauge enthält nun nicht, wie ursprünglich vermutet, abgespaltenes Phenylhydrazin, sondern nur Anilin.

Die Annahme erscheint also berechtigt, daß die Reduktion zumindest in zwei Phasen verläuft und zwar scheint in der ersten Phase Anilin und in der zweiten Ammoniak abgespalten zu werden, so daß die Reduktion ein Zwischenprodukt ergibt, das durch Abspaltung von 2 Mol. Anilin aus dem N,N′-Phenylhydrazidoindigo entsteht. Die Reaktion ließe sich nach folgenden Formeln veranschaulichen.

Digitized by Google



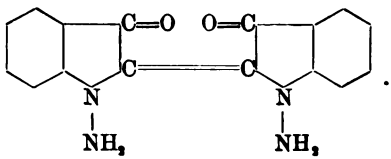
Nach einiger Mühe gelang auch durch Wahl eines passenden Reduktionsmittels, bestehend in Zinkstaub und wäßriger Natronlauge, ein Zwischenprodukt zu isolieren, das mit diesem N,N′-Diamidoindigo identisch zu sein scheint. Suspendiert man den roten N,N′-Phenylhydrazidoindigo in n-Natronlauge und schüttelt mit Zinkstaub im verschlossenen Gefäß tüchtig durch, so tritt schon bei Zimmertemperatur nach einigen Minuten eine hellgelbe Lösung ein. Die Reduktion ist aber noch nicht beendigt. Will man zu einem einheitlichen krystallisierenden Produkt in befriedigender Ausbeute gelangen, so muß die Einwirkung des Zinkstaubs noch einige Tage fortgesetzt werden. Ich will aber bemerken, daß die Reduktion so einfach doch nicht verläuft, wie obiges Schema sie veranschaulicht, denn es tritt nach kurzer Einwirkungsdauer des Zinkstaubs ein violett gefärbtes,

Digitized by Google

stark basisches Zwischenprodukt auf, das vorläufig noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

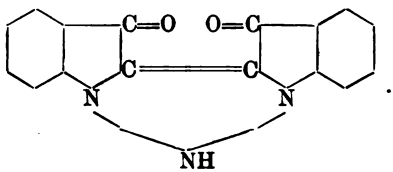
Aus der hellgelben Leukolösung wird durch Luftsauerstoff ein dunkelblaues Zinksalz ausgefällt. In diesem Produkt liegt höchstwahrscheinlich das Zinksalz des N,N'-Diamidoindigos vor:

XXII



Aus diesem Zinksalz ließ sich der Diamidoindigo in freiem Zustand leider noch nicht gewinnen; denn sucht man das Salz mit Salzsäure zu zerlegen, so entsteht sofort unter Ammoniakaustritt das salzsaure Salz eines *Imids*, das durch folgendes Formelbild veranschaulicht werden kann:

XXIII



Daß diese beiden Farbstoffe (XXII) und (XXIII) nicht identisch sein können, geht schon daraus hervor, daß man das Amid (XXII), wie zu erwarten war, mit Schwefelammonium bei Zimmertemperatur weiter zu Indigo reduzieren kann, während das Imid (XXIII) bei gleicher Behandlung nur in die Leukoverbindung übergeführt wird, aus der es durch Luftsauerstoff unverändert wieder ausgeschieden werden kann.

Aus dem in Wasser mit violetter Farbe leicht löslichen Chlorhydrat des Imids läßt sich der freie Farbstoff (XXIII) schon durch schwache Basen wie Ammoniak krystallisiert ausfällen. In warmem Anilin und Nitrobenzol löst sich die Base mit blauer Farbe auf; aus viel

Digitized by Google

Alkohol ist sie umkrystallisierbar und fällt aus der blauen Lösung in rechteckigen Tafeln aus, die sich bei 185° unter Schäumen zersetzen.

Während nun die bisher beschriebenen, am Stickstoff substituierten Indigophenylhydrazide, wie N,N′-Phenylhydrazidoindigo, N—N′-α-Methylphenylhydrazidoindigo, N,N′-p-Bromphenylhydrazidoindigo keine Küpenfarbstoffe mehr sind, so tritt bei dem Indigo-N-imid dieser Küpenfarbstoffcharakter wieder auf. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit erhält man eine gelbe Küpe, aus der der Farbstoff durch Luftsauerstoff in blauen Flocken unverändert wieder ausfällt. Aus der Küpe läßt sich Wolle und Baumwolle in blauen Tönen anfärben. Die nicht zu verdünnte wäßrige essigsaure oder salzsaure Lösung des Imids färbt dagegen Wolle in schönen dunkelvioletten Tönen an. Es färben also der freie Farbstoff (XXIII) blau, die Salze dagegen violett. Die Färbungen werden durch Kochen mit Wasser oder Seifenlösung wieder zerstört.

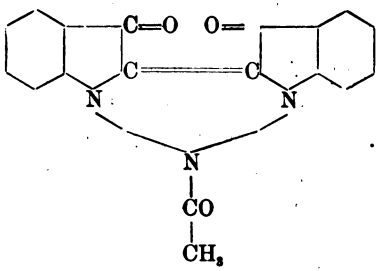
Während das Acetat und das Chlorhydrat der Base XXIII in Wasser leicht lösliche Salze sind, ist das Bromhydrat schon schwerer löslich. Mit Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure, Weinsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure erhält man aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats z. T. schön krystallisierende, außerordentlich schwer lösliche Salze. Besonders das Oxalat und Sulfat zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus.

Die wäßrigen Lösungen des salzsauren Imids, mit Salzlösungen der Schwermetalle oder Erdalkalien versetzt, ergeben schwerlösliche, oft krystallinische, violette Niederschläge. Aus diesen wird das Imid durch Natronlauge, Ammoniak oder Barytwasser unverändert wieder ausgeschieden.

Mit Essigsäureanhydrid gewinnt man ein Acetylprodukt, dem folgende Konstitution zugeschrieben wurde:

Digitized by Google

XXIV



Die Reduktion des N,N′-Phenylhydrazidoindigos mit Zinkstaub und Natronlauge zu N,N′-Diamidoindigo und Indigo-N-imid läßt sich mehr oder weniger gut auch mit seinen Derivaten, dem N,N′-α-Methylphenylhydrazidoindigo, ferner mit dem N,N′-p-Bromphenylhydrazidoindigo durchführen. Alle ergeben Indigo-N-imid; aus der Mutterlauge lassen sich abgespaltenes Methylanilin und p-Bromanilin nachweisen.

Die Analyse des Imids (XXIII) und seiner Derivate stieß bisher auf Schwierigkeiten, die noch nicht vollständig überwunden worden sind. Ich gebe deshalb die Konstitution dieses einen Produkts hier vorläufig mit Vorbehalt an.[1]) Einwandfreie Resultate gab nur die Schwefelbestimmung des Sulfats nach Carius.

Experimentelles.

N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol-N-phenylhydrazonhydrat[2]) (*Formel VI*).

Das Phenylhydrazonhydrat entsteht direkt aus seinen Komponenten gleich gut in essigsaurer oder alkoholischer Lösung. Die letztgenannte Darstellung ist der Einfachheit halber vorzuziehen, im besonderen dann, wenn das

[1]) Vgl. dazu die oben erwähnte Dissertation von Leopold Hurtzig. Die Analyse dieser Verbindung ist durch Verbrennung auf nassem Wege geglückt, so daß die Konstitution aufgeklärt ist.

[2]) Über Hydrate der Phenylhydrazone aus Phenylhydrazin-p-sulfosäure vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2000 (1913).

Digitized by Google

Hydrat nicht isoliert, sondern gleich auf den indigoiden Farbstoff verarbeitet werden soll.

1. *Darstellung in essigsaurer Lösung.* Verreibt man 5 g N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol[1]) in einer Reibschale mit einer kalten Lösung von 2,5 g Phenylhydrazin in 15 ccm Eisessig, so erweicht die ganze Masse unter starker Verfärbung; vorübergehend tritt darauf Lösung ein und schließlich erstarrt die ganze Masse zu einem grauweißen Produkt. Nach einiger Zeit setzt man Wasser zu, verreibt die Masse nochmals tüchtig durch, saugt ab und wäscht mit Wasser gut nach. Das Produkt wird im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet. Die Ausbeute beträgt 5,7 g, d. i. 82 Proz. der Theorie.

2. *Darstellung in alkoholischer Lösung.* Man löst 10 g N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol in 35 ccm absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen, kühlt die violett gefärbte Lösung ab und gibt 10 ccm Phenylhydrazin hinzu. Sofort erstarrt das Reaktionsprodukt zu einem krystallinischen Brei, der nach tüchtigem Verrühren nach einiger Zeit mit Wasser versetzt und abgesogen wird. Die Ausbeuten sind dieselben wie oben.

Aus Äthylalkohol krystallisiert das Hydrat in sehr langen, breiten, mitunter auch zugespitzten Tafeln von schwach hellgelber Farbe. Da das Produkt sich bei längerem Erhitzen im Luftbad auf 90° zersetzt, wird es besser im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt ist infolge der leichten Zersetzlichkeit nicht absolut scharf. In ein Schwefelsäurebad von etwa 110° eingesetzt, schäumt das Hydrat bei etwa 123—126° stark auf und bildet eine rote Schmelze. Das aus Äthylalkohol umkrystallisierte und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Produkt gibt folgende Analysenwerte.

---

[1]) Über die Darstellung dieses Produktes vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 1382 (1916); **48**, 474 (1915).

Digitized by Google

41,12 mg gaben 96,9 CO_2 und 17,1 H_2O.
14,12 mg „ 33,20 CO_2 „ 6,41 H_2O.
4,897 mg „ 11,475 CO_2 „ 2,203 H_2O.
6,00 mg „ 0,62 ccm Stickgas bei 21,5° und 717 mm Druck.
40,72 mg „ 23,80 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{19}O_3N_3S$	Gef.		
C	64,12	64,27	64,13	63,94
H	4,84	4,65	5,08	5,03
N	10,69	11,03	—	—
S	8,15	8,03	—	—

0,2 g Phenyhydrazonhydrat, in 3 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,1 g Zinkacetat in 2 ccm Alkohol warm versetzt, ergibt ein rotbraun gefärbtes Zinksalz.

N,N'-Phenylhydrazidoindigo (*Formel IX*).

10 g gepulvertes trockenes N-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol-N-phenylhydrazonhydrat werden mit ungefähr 16 ccm etwa $^1/_2$ n-Natronlauge in einem Kolben übergossen. Nach kurzem Schütteln tritt erst dunkelrote Lösung ein und allmählich beginnt die Ausscheidung eines krystallisierten roten Produktes. Man läßt einige Stunden stehen, verdünnt mit viel Wasser und saugt ab. Bei der Darstellungsweise des Phenylhydrazonhydrats in alkoholischer Lösung kann man der alkoholischen Suspension des Hydrates direkt die entsprechende Menge $^1/_2$ n-Natronlauge zusetzen. Der Erfolg ist derselbe wie in der oben beschriebenen Darstellungsweise, nur muß man hier durch Zugabe von Wasser die Löslichkeit des Produktes in Alkohol zurückdrängen. Aus der Mutterlauge lassen sich durch 24- bis 48stündiges Stehen mitunter noch geringe Mengen des roten Produktes gewinnen. Ausbeute über 5 g, das sind 87 Proz. der Theorie. Aus der Mutterlauge fällen Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung Benzoesäure und Schwefel aus.

Der N,N'-Phenylhydrazidoindigo ist ein ziegelrotes Produkt, in kaltem Wasser und verdünnten wäßrigen Alkalien in der Kälte vollständig unlöslich, spurenweise dagegen löslich in heißem Wasser mit gelbroter Farbe. Er ist ferner sehr schwer löslich in heißem Schwefel-

Digitized by Google

kohlenstoff, löst sich dagegen in viel heißem Äthylalkohol auf. In alkoholischen Alkalien löst er sich mit dunkelblauroter Farbe auf. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet er langgestreckte, derbe rechteckige Tafeln, die im Mikroskop von orangeroter Farbe erscheinen. Im Kapillarrohr beginnt er sich von 230° an schwarz zu färben und zersetzt sich zwischen 237—240° unter starkem Schäumen.

7,225 mg, bei 100° getrocknet, gaben 18,865 CO_2 und 3,120 H_2O.
6,700 mg, „ 100° „ „ 17,415 CO_2 „ 2,814 H_2O.
0,1684 g, „ 100° „ „ 0,4352 CO_2 „ 0,0738 H_2O.
36,14 mg, „ 100° „ „ 6,2 ccm Stickgas bei 25° und 714 mm Druck.
34,88 mg, bei 100° getrocknet, gaben 6 ccm Stickgas bei 22,5° und 713 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{22}O_2N_6$	Gef.		
C	70,89	71,19	70,91	70,48
H	4,68	4,83	4,70	4,90
N	17,77	17,86	18,07	—

Übergießt man 0,25 g N,N′-Phenylhydrazidoindigo mit 10 ccm Eisessig und einem Gemisch aus 1 ccm konz. Schwefelsäure und 1 ccm Wasser, so tritt nach einiger Zeit beim Schütteln tiefdunkelrote Lösung, bald darauf Abscheidung eines dunkelbraunen Produktes ein. Nach einiger Zeit erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Das *Sulfat* kann abgesogen und auf Ton im Vakuum getrocknet werden. Durch Wasser wird es hydrolytisch gespalten.

Anile des N,N′-Phenylhydrazidoindigos (Formel XII und XIII).

1 g N,N′-Phenylhydrazidoindigo wird unter Erwärmen in 25 ccm Anilin gelöst, die Lösung mit 1 g Anilinchlorhydrat versetzt und etwa $^5/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfangs gelbrote Lösung färbt sich sehr bald tiefblaurot. Nach beendeter Reaktion läßt man erkalten, gießt das Produkt in kaltes Wasser und bringt unter Kühlung das überschüssige Anilin mit Salzsäure in Lösung. Das ausgeschiedene braunschwarze Produkt wird nach dem Erstarren abgesogen, gut mit

Digitized by Google

Wasser nachgewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Man erhält etwa 1,5 g eines noch sehr unscharf schmelzenden Produktes, das bei 125° allmählich zu erweichen beginnt und sich bei 180—190° schäumend zersetzt. Zum Umkrystallisieren reibt man es zweckmäßig im Reagenzglase mit Eisessig durch, erwärmt gelinde, gibt dann noch bis zur Lösung heißen Eisessig zu und filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich aus der blauroten Lösung kleine, oft zu Drusen vereinigte stahlblaue Nadeln ab. Das Produkt ist das *Dichlorhydrat des Anils* vom N,N′-Phenylhydrazidoindigo. Es zersetzt sich bei 240° unter starkem Schäumen.

9,845 mg, bei 95° getrocknet, gaben 24,900 CO_2 und 4,7 H_2O.
6,265 mg „ 95° „ „ 15,76 CO_2 „ 2,87 H_2O.
4,96 mg „ 95° „ „ 0,76 ccm Stickgas bei 22° und 726 mm Druck.

	Ber. für $C_{40}H_{34}N_8Cl_2$	Gef.	
C	68,82	68,98	68,61
H	4,91	5,34	5,12
N	16,11	16,48	—

In gleicher Weise erhält man aus dem N,N′-Phenylhydrazidoindigo in einer Lösung von p-Toluidin mit p-Toluidinchlorhydrat auf dem Wasserbade ein *Toluidinderivat* des N,N′-Phenylhydrazidoindigos. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man das Chlorhydrat als grünblaues Produkt, das sich zwischen 218—223° unter starkem Schäumen zersetzt. Das freie Anil, das durch Ammoniak aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt werden kann, ist hellrot gefärbt.

Phenylhydrazon des N,N′-Phenylhydrazidoindigos (Formel XIV).

0,5 g N,N′-Phenylhydrazidoindigo werden in 25 ccm Phenylhydrazin gelöst. Die rote Farbe der Lösung verändert sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht. Dagegen schlägt der Farbton der Lösung nach Zugabe von 0,5 g Phenylhydrazinchlorhydrat beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr bald nach Gelb um. Nach etwa

Digitized by Google

einer halben Stunde kühlt man die Lösung ab und gießt in Wasser. Das überschüssige Phenylhydrazin wird durch verd. Salzsäure in Lösung gebracht, wobei sich bald ein hellgelbes, krystallinisches Produkt ausscheidet, das auf Ton möglichst bei Lichtabschluß getrocknet wird. Ausbeute etwa 0,7 g, ist also quantitativ. Aus Äthylalkohol schmale, gelbe Tafeln. Zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet, zersetzt sich das Produkt im Kapillarrohr unter starkem Schäumen bei 200—206°.

6,105 mg gaben 16,415 CO_2 und 2,83 H_2O.
5,995 mg „ 1,205 ccm Stickgas bei 18° und 700 mm Druck.

	Ber. für $C_{40}H_{34}N_{10}$	Gef.
C	73,32	73,35
H	5,23	5,19
N	21,45	21,24

Dibenzoyl-N,N'-phenylhydrazidoindigo (*Formel XVI*).

0,5 g N,N'-Phenylhydrazidoindigo werden mit 20 ccm 10fach n-Natronlauge so lange unter Rühren gekocht, bis er sich (in etwa 6 Minuten) zu einem pulvrigen dunkelroten Produkt umgesetzt hat. Vorübergehend bildet sich anfangs eine dunkelrot gefärbte Mutterlauge. Durch das Kochen im offenen Gefäß sind etwa 3 ccm Wasser verdunstet. Nun gibt man das Produkt in ein geeignetes Rührgefäß, spült mit 10 ccm 10fach n-Natronlauge nach, kühlt gut ab und setzt unter tüchtigem Rühren und Wasserkühlung tropfenweise 3 ccm Benzoylchlorid innerhalb 2—$2^1/_2$ Minuten zu. Es scheiden sich sehr bald ein braunes, allmählich rot werdendes Öl und benzoesaures Natron aus. Sollten sich nach etwa 20 Minuten noch rotbraune unveränderte Teile des Ausgangsmaterials in dem Reaktionsgefäß befinden, so gibt man noch tropfenweise etwa 1 ccm Benzoylchlorid zu. Nun rührt man zweckmäßig noch 2—3 Stunden gut durch, wobei das rote Öl allmählich erstarrt. Das blaurote, von benzoesaurem Natron durchsetzte Produkt wird über Glaswolle abgesogen, kurz mit Wasser nachgewaschen und auf Ton

Digitized by Google

getrocknet. Nach längerem Verbleiben auf Ton verreibt man die ganze Masse in einem starkwandigen Reagenzglas mit 10 ccm gewöhnlichem Alkohol, setzt 2 ccm Wasser hinzu und erwärmt bis zum Sieden. Man saugt das aus roten, langen, gekrümmten Nadeln bestehende Produkt noch heiß ab und wäscht auf der Nutsche zur Entfernung des benzoesauren Natriums mit Wasser nach. Das Produkt ist schon sehr rein und einheitlich. Aus der alkoholischen Mutterlauge scheidet sich beim Abkühlen ein Gemisch aus langen feinen Nadeln (Dibenzoylprodukt) und Tafeln (Tetrabenzoylprodukt) aus. Die Ausbeute beträgt 0,5 g. Das Dibenzoylprodukt ist im Gegensatz zu seinem Ausgangsmaterial, dem N,N'-Phenylhydrazidoindigo, in heißem Benzol löslich. Für die Analyse krystallisiert man es zweckmäßig nochmals aus viel Alkohol um. Aus Benzol erhält man gelbe Nadeln, aus Eisessig rote Nadeln. Im Capillarrohr schmilzt das Produkt bei 190°, ohne zu schäumen, zu einer roten Flüssigkeit zusammen. Der Farbstoff ist gegen alkoholisches Kali empfindlich, die alkoholische Lösung färbt sich dabei dunkelblaurot.

Die Analyse des aus Alkohol oder aus Benzol umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Produktes ergibt dieselben Werte. Das aus Benzol in gelben Nadeln krystallisierende Produkt wird beim Trocknen im Vakuum, schneller bei 100°, rot.

20,515 mg gaben 55,350 CO_2 und 8,984 H_2O.
20,40 mg „ 55,175 CO_2 „ 8,035 H_2O.
40,395 mg „ 4,7 ccm Stickgas bei 19° und 713 mm Druck.
35,280 mg „ 4,0 ccm „ „ 13° „ 707 mm Druck.

	Ber. für $C_{42}H_{30}N_8O_4$	Gef.	
C	73,90	73,56	73,77
H	4,39	4,88	4,41
N	12,32	12,47	12,39

Phenylhydrazon des Dibenzoyl-N,N'-phenylhydrazidoindigos (Formel XVII).

0,2 g Dibenzoyl-N,N'-phenylhydrazidoindigo werden in 4 ccm Phenylhydrazin durch kurzes Eintauchen ins

Digitized by Google

Wasserbad zur Lösung gebracht. Die rote Lösung läßt man im verschlossenen Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach etwa 24 Stunden beginnt sich ein in gelben Nadeln krystallisierendes Produkt auszuscheiden. Nach etwa 8—9 Tagen erstarrt die ganze Masse zu einem Brei, der abgesogen, auf Ton getrocknet und schließlich mit heißem Wasser gewaschen wird. Aus der Mutterlauge lassen sich durch weiteres Stehen und Fällen mit Wasser noch geringe Mengen des Produktes gewinnen. In absolutem Alkohol ist das Phenylhydrazon leicht löslich. Zweimal aus 96prozentigem Alkohol umkrystallisiert, ist es analysenrein und zeigt die Form von hellgelben, langgestreckten, schmalen Tafeln. Die Reaktion läßt sich abkürzen, wenn man die Lösung in Phenylhydrazin mit 0,2 g Phenylhydrazinchlorhydrat 7 Stunden auf 50° erhitzt.

Da das Phenylhydrazon nach dem Umkrystallisieren noch 2 Mol. Wasser enthält, die es erst beim Erhitzen auf 100—110° unter gelinder Zersetzung verliert, so ist auch der Schmelzpunkt des Produktes nicht absolut scharf. Durch vorsichtiges Erhitzen der nicht pulverisierten, krystallisierten Substanz erhält man einen Schmelzpunkt bei 140—145°, wobei Sinterung von 130° ab deutlich zu beobachten ist (Schmelzpunkt des krystallwasserhaltigen Produktes), bei 186—189° tritt plötzlich starke Zersetzung ein (Schmelzpunkt des wasserfreien Hydrazons). Das fein gepulverte Phenylhydrazon sintert bei vorsichtigem Erwärmen viel höher und zersetzt sich unter starkem Schäumen plötzlich bei etwa 189°.

Die krystallwasserhaltige Substanz, im Vakuum über Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknet, ergibt folgende Analysenwerte.

16,800 mg gaben 44,350 CO_2 und 7,965 H_2O.
20,250 mg „ 53,670 CO_2 „ 10,090 H_2O.
19,960 mg „ 52,615 CO_2 „ 9,640 H_2O.
20,470 mg „ 54,325 CO_2 „ 9,1885 H_2O.
5,425 mg „ 0,80 ccm Stickgas bei 19° 713 mm Druck.
35,450 mg „ 5,3 ccm „ „ 24° 714 mm „

Digitized by Google

Ber. für $C_{54}H_{42}O_2N_{10} + 2H_2O$		Gef.			
C	72,16	72,00	72,28	71,90	72,83
H	5,12	5,30	5,57	5,40	5,40
N	15,63	15,80	15,64	—	—

Tetrabenzoyl-iso-N,N'-phenylhydrazidoindigo (*Formel XVIII*).

0,5 g N,N'-Phenylhydrazidoindigo werden im Erlenmeyerkolben mit 20 ccm achtfach n-Natronlauge bis zur Umsetzung zu einem dunkelroten Pulver (etwa 12 Minuten) gekocht, wobei etwa 4 ccm Wasser verdunsten. Man gibt nun das Produkt, das keine hellroten Teile mehr enthalten soll, in ein Rührgefäß, spült mit 10 ccm achtfach n-Natronlauge nach und läßt in einer Zeit von $2^1/_2$ Minuten 7 ccm salzsäurehaltiges Benzoylchlorid[1]) unter tüchtigem Rühren und guter Kühlung zutropfen. Das Reaktionsprodukt ballt sich zu einem Öl zusammen, während die Mutterlauge unter Abscheidung von benzoesaurem Natrium wasserhell wird. Nach ein- bis zweistündigem Rühren wird das feste rote Produkt über Glaswolle abgesogen, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das häufig noch etwas ölige Produkt ist mit benzoesaurem Natrium noch stark durchsetzt; es wird mit 7 ccm Alkohol unter Zugabe von 2 ccm Wasser durchgerieben und aufgekocht. Nach dem Erkalten wird abgesogen und auf der Nutsche mit Wasser gewaschen. Das Tetrabenzoylprodukt krystallisiert in schönen, gelben bis gelbbraunen rhombischen Tafeln. Die alkoholische Mutterlauge scheidet nach längerem Stehen neben wenig Tetrabenzoylprodukt auch noch Dibenzoylprodukt aus. Die Ausbeute beträgt 0,6 g. Für die Analyse krystallisiert man es noch einmal aus Alkohol um. Der Schmelzpunkt liegt bei 159°. Das Produkt unterscheidet sich, abgesehen von seiner Krystallform, vom Dibenzoylprodukt

[1]) Das salzsäurehaltige Benzoylchlorid wurde hergestellt, indem das Benzoylchlorid in einer zur Hälfte gefüllten Flasche unter einer Glasglocke 24 Stunden lang einer stark wasserhaltigen Atmosphäre ausgesetzt wird. Das mit Wasser durchsetzte Benzoylchlorid wurde dann in verschlossenem Gefäß bis zur Klärung sich selbst überlassen.

Digitized by Google

durch seine leichtere Löslichkeit in Alkohol. Das Dibenzoylprodukt ist mehr gelb, das Tetrabenzoylprodukt mehr rot.

20,505 mg gaben 56,775 CO_2 und 8,290 H_2O.
20,260 mg „ 56,070 CO_2 „ 8,570 H_2O.
7,350 mg „ 0,65 ccm Stickgas bei 21° und 711 mm Druck.
36,130 mg „ 3,3 ccm „ „ 24° „ 717 mm „

Ber. für $C_{56}H_{38}N_8O_6$ (Mol.-Gew. 890)		Gef.	
C	75,50	75,50	75,48
H	4,30	4,52	4,73
N	9,46	9,36	9,60

Das Phenylhydrazon des Tetrabenzoylproduktes ist, wie im theoretischen Teil eingehend erörtert, identisch mit dem Phenylhydrazon des Dibenzoylphenylhydrazidoindigos.

Umwandlung in das Phenylhydrazon des Dibenzoyl-N,N'-phenylhydrazidoindigos. 0,2 g des Tetrabenzoylproduktes werden in 3 ccm Phenylhydrazin gelöst und am besten etwa 8 Tage stehen gelassen. Die Reaktion läßt sich durch Zugabe von 0,2 g Phenylhydrazinhydrochlorid unter Erwärmen auf 50° auf 7 Stunden abkürzen. Nach einiger Zeit hellt sich die Farbe der Lösung auf. Man saugt die krystallinische, aus langen gelben Nadeln bestehende Ausscheidung ab, wäscht mit Wasser und zur Lösung überschüssigen Phenylhydrazins mit Salzsäure nach. Die Mutterlauge gibt durch Fällen mit Wasser und Salzsäure weitere Mengen eines hellgelben Produktes, das abgesogen und auf Ton kurz getrocknet wird. Man erhält etwa 0,2 g, die man aus etwa 16 ccm 96prozentigem Äthylalkohol umkrystallisiert. Das über Schwefelsäure oder Chlorcalcium im Vakuum getrocknete Produkt enthält noch 2 Moleküle Wasser.

20,380 mg gaben 54,060 CO_2 und 10,34 H_2O.
20,450 mg „ 54,120 CO_2 „ 9,57 H_2O.
34,750 mg „ 4,95 ccm Stickgas bei 16° und 716 mm Druck.

Ber. für $C_{54}H_{42}O_2N_{10} + 2H_2O$		Gef.	
C	72,16	72,34	72,18
H	5,12	5,31	5,24
N	15,63	15,55	—

Digitized by Google

N,N'-Methylphenylhydrazidoindigo (*Formel X*).

Während sich aus Phenylhydrazin und N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol ein krystallisiertes wohldefinierbares Phenylhydrazonhydrat herstellen läßt, konnte das homologe Methylphenylhydrazon (wohl infolge unreinen Methylphenylhydrazins)[1]) nicht krystallisiert erhalten werden. Man bekommt stets eine stark dunkelgefärbte, harzige Masse, die aber, mit verdünnten Alkalien in der Kälte behandelt, sofort einen schönen gelbroten Farbstoff, den Methylphenylhydrazidoindigo, in guter Ausbeute ergibt.

Verreibt man 3 g N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol in einer Reibschale mit 2 ccm as.-Methylphenylhydrazin zu einer homogenen Masse tüchtig durch, und setzt zu dem harzigen, grauschwarzen Produkt dann etwa 50 ccm $^1/_2$ n-Natronlauge hinzu, so färbt sich das anfänglich schmierig dunkle Produkt heller, bis schließlich die Ausscheidung eines gelben Produktes beginnt. Nach tüchtigem Verrühren des Reaktionsproduktes läßt man einige Stunden stehen, verdünnt mit Wasser, saugt ab und trocknet bei 100°. Die Ausbeute beträgt 1,6 g, das sind etwa 62 Proz. der Theorie. Aus Eisessig krystallisiert der Farbstoff in langen, gelb- bis gelbroten Nadeln, die bei 202° ohne Schäumen schmelzen. Charakteristisch ist das Verhalten dieses Produktes gegen Kaliumäthylatlösung. Versetzt man die gelbbraune alkoholische Lösung oder Suspension mit einigen Tropfen alkoholischen Kalis, so schlägt die Farbe der Lösung sofort nach dunkelgrün um. Durch Zusatz von Wasser oder durch Luftfeuchtigkeit nimmt die Lösung allmählich ihre ursprüngliche Farbe wieder an.

40,38 mg gaben 105,7 CO_2 und 19 H_2O.
7,120 mg „ 1,11 ccm Stickgas bei 19° und 703 mm Druck.

---

[1]) Es wurde stets das käufliche Präparat von **Kahlbaum** dazu verwandt.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{30}H_{26}O_2N_6$	Gef.
C	71,71	71,39
H	5,21	5,34
N	16,73	16,47

N,N'-Methylphenylhydrazidoindigo-phenylhydrazon (Formel XX).

0,2 g α-Methylphenylhydrazidoindigo werden in 3 ccm Phenylhydrazin bei 50° gelöst und die braunrote Lösung mit 0,2 g Phenylhydrazinhydrochlorid versetzt. Man beläßt das Reaktionsprodukt, das allmählich eine grünbraune Farbe annimmt, unter zeitweiligem Umrühren 1 Stunde bei 50°. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich das gelbbraune Phenylhydrazon ausscheidet, das abgesogen und mit Wasser gut nachgewaschen wird. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, erhält man 0,22 g. Aus etwa 12 ccm Äthylalkohol umkrystallisiert, bildet es gelbbraune, unregelmäßig geformte, meist aber sechseckige oder quadratische Tafeln. Im Capillarrohr zersetzt sich das Phenylhydrazon unter starkem Schäumen bei 165°.

20,27 mg gaben 54,885 CO_2 und 10,42 H_2O.
18,825 mg „ 51,125 CO_2 „ 9,725 H_2O.
39,03 mg „ 7,5 ccm Stickgas bei $19^1/_2°$ und 716 mm Druck.

	Ber. für $C_{42}H_{38}N_{10}$	Gef.	
C	73,90	73,85	74,05
H	5,57	5,75	5,78
N	20,53	20,58	—

Methyläther des N,N'-Iso-methylphenylhydrazidoindigos (Formel XXI).

Während die Veresterung des Iso-phenylhydrazidoindigos in alkoholisch alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat bisher noch nicht gelang, erhält man aus dem Homologen N,N'-α-Methylderivat leicht einen schön krystallisierten Methyläther.

Man löst 0,5 g Methylphenylhydrazidoindigo in 50 ccm heißem absolutem Alkohol, kühlt die Lösung kurz ab, setzt 0,6 ccm Dimethylsulfat zu und nun in kleinen An-

Digitized by Google

teilen unter Schütteln 4 ccm Kaliumäthylatlösung (28 g KOH auf 140 ccm Alkohol). Die anfangs gelbbraune Lösung nimmt nach Zusatz des Kaliumäthylates anfangs eine grüne, später eine rotviolette Farbe an. Man läßt $^1/_2$ Stunde stehen, versetzt mit viel kaltem Wasser und saugt die Abscheidung ab. Man erhält etwa 0,5 g eines braunen, metallglänzenden Produktes, das ein Gemisch aus unveränderter Substanz und dem Methyläther darstellt. Zur Trennung kocht man das Gemisch mit 10 ccm Ligroin kurze Zeit, saugt vom ungelösten Ausgangsmaterial = 0,2 g ab. Aus der Mutterlauge fällt nach längerem Stehen ein in schwarzen bis schwarzbraunen Nadeln krystallisierendes Produkt aus. Es ist fast analysenrein. Für die Analyse krystallisiert man es zweckmäßig nochmals aus Ligroin um. Im Mikroskop erscheint das Produkt in derben, oft verzweigten, zugespitzten, in dickeren Schichten tiefschwarzen, in dünneren Schichten braunroten Tafeln. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln mit blauroter Farbe löslich, in Ligroin etwas schwerer. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, schmilzt es, ohne zu schäumen, bei 105° zu einer roten Schmelze.

19,915 mg gaben 53,205 CO_2 und 10,870 H_2O.
0,1379 g „ 0,3672 CO_2 „ 0,0691 H_2O.
35,065 mg „ 5,3 ccm Stickgas bei 714° und 24 mm Druck.
39,590 mg „ 5,95 ccm „ „ 714° „ 23 mm „

	Ber. für $C_{32}H_{30}O_2N_6$	Gef.	
C	72,45	72,85	72,62
H	5,70	6,10	5,61
N	15,85	15,92	15,82

Dibenzoyl-iso-N,N'-methylphenylhydrazidoindigo (Formel XIX).

0,5 g N,N'-α-Methylphenylhydrazidoindigo werden mit 20 ccm zehnfach n-Natronlauge unter Rühren in einem offenen Kolben tüchtig gekocht (etwa $^1/_4$ Stunde), bis sich der gelbbraune Farbstoff zu einem dunkelgrünen pulverigen Produkt umgesetzt hat. Darauf wird das Produkt in ein geeignetes Rührgefäß umgegossen und mit 10 ccm

Digitized by Google

10fach n-Natronlauge nachgespült. Unter tüchtigem Rühren und unter Wasserkühlung werden tropfenweise 3 ccm Benzoylchlorid innerhalb $^1/_2$ bis 1 Minute zugegeben und 2—3 Stunden weitergerührt. Es scheiden sich zuerst grüne Öltröpfchen aus, die sich allmählich zu einem braunen Öl verdichten. Zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids läßt man zweckmäßig über Nacht stehen und versetzt dann mit Wasser. Das gelbrote Produkt wird über Glaswolle abgesogen, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Schließlich kocht man es mit 7 ccm Alkohol unter Zusatz von 2 ccm Wasser auf, und läßt erkalten. Es scheiden sich braunglänzende Krystalle aus (0,6 g). Zur Analyse wird das Produkt nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem es in gelben, sehr regelmäßig quadratischen Tafeln anschießt. Der Schmelzpunkt liegt (ohne Schäumen) bei 150—151°. Das Dibenzoylprodukt unterscheidet sich von dem N,N′-Methylphenylhydrazidoindigo, dessen alkoholische Lösungen auf Zusatz von Natriumäthylatlösung sofort grün werden, dadurch, daß hier die Grünfärbung durch Natriumalkoholat erst nach einiger Zeit eintritt.

20,250 mg gaben 55,220 CO_2 und 9,110 H_2O.
6,905 mg „ 0,77 ccm Stickgas bei 19° und 711 mm Druck.
33,930 mg „ 3,9 ccm „ „ 25° „ 719 mm „

	Ber. für $C_{44}H_{34}O_4N_6$	Gef.	
C	74,36	74,37	—
H	4,80	5,03	—
N	11,83	11,86	12,05

Das Phenylhydrazon des Dibenzoylproduktes ist identisch mit dem Phenylhydrazon des nichtbenzoylierten N,N′-Methylphenylhydrazidoindigos. Die Abspaltung der Benzoesäure in der Isoverbindung durch Phenylhydrazin sei hier kurz beschrieben:

0,2 g Benzoyl-N,N′-methylphenylhydrazidoindigo werden in 1,5 ccm Phenylhydrazin durch einmaliges Eintauchen ins Wasserbad gelöst. Die Lösung läßt man 4—5 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen,

Digitized by Google

setzt dann 0,2 g Phenylhydrazinhydrochlorid zu und erwärmt 4 Stunden lang auf 50°. Nach dem Abkühlen scheidet man durch Wasser und Salzsäure das Phenylhydrazon aus und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt es unter starkem Schäumen den Schmelzp. 165—167° (vgl. S. 270)

N,N'-p-Bromphenylhydrazidoindigo (*Formel XI*).

4 g N-Oxy-2-thio-2-benzoyloxindol werden mit einer kalten Lösung von 5 g p-Bromphenylhydrazin in 15 ccm Eisessig in einer Reibschale tüchtig verrieben, bis die zuerst entstehende, stark dunkel gefärbte Lösung zu einem Brei erstarrt. Man läßt noch kurze Zeit stehen, versetzt mit Wasser und saugt die weiße, schwach gelb gefärbte Masse ab. Die Ausbeute beträgt 6 g. Das Produkt läßt sich zwar aus Alkohol umkrystallisieren, es schießt in kleinen, verfilzten Nädelchen von rostbrauner Farbe daraus an, allein die Analysen zeigten keine übereinstimmenden Werte. Vielleicht ist durch das Umkrystallisieren schon teilweise Anhydrisierung entstanden. Das Produkt wird noch untersucht. Dagegen läßt es sich leicht mit Alkali zum N,N'-p-Bromphenylhydrazidoindigo umsetzen.

1 g des Bromderivats wird mit 20 ccm etwa $^1/_2$n-Natronlauge bei Zimmertemperatur in Lösung gebracht. Die Lösung wird einige Zeit stehen gelassen, der ausgeschiedene Farbstoff abgesogen und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0,6 g, d. i. fast theoretisch. Aus Eissessig erhält man orangegelbe, regelmäßige breite rechteckige Tafeln vom Schmelzp. 247° unter Zersetzung.

6,385 mg gaben 12,465 CO_2 und 1,885 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{20}O_2N_6Br_2$	Gef.
C	53,17	53,43
H	3,19	3,31

Anil des N,N'-p-Bromphenylhydrazidoindigos (*Formel anal. XII*).

0,5 g N,N'-p-Bromphenylhydrazidoindigo werden in 15 ccm warmem Anilin gelöst, mit 0,5 g Anilinchlorhydrat

Digitized by Google

versetzt und auf dem Wasserbade $1^1/_2$ Stunden belassen. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und unter Kühlung das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht. Das ausgeschiedene schwarze Chlorhydrat des Anilids wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält etwa 0,6—0,7 g.

0,2 g davon bringt man mit 1,5 ccm Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur unter Verrühren schnell in Lösung und saugt vom Ungelösten ab. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Eisessiglösung schwarzblaue Krystalle aus, die bei sehr starker Vergrößerung die Form von sehr kleinen, rechteckigen Tafeln zeigen. Der Schmelzpunkt liegt je nach Art des Erhitzens bei 227—231° unter starkem Schäumen.

7,575 mg gaben 15,450 CO_2 und 2,350 H_2O.
20,220 mg „ 41,400 CO_2 „ 7,795 H_2O.
39,820 mg „ 4,9 ccm Stickgas bei 21° und 720 mm Druck.

Ber. für $C_{40}H_{32}N_8Br_2Cl_2$ (Mol-Gew. 855)		Gef.	
C	56,14	55,63	55,84
H	3,74	3,47	4,31
N	13,13	13,19	—

Reduktionsprodukte.

Die Reduktion des N,N'-Phenylhydrazidoindigos führt je nach den Versuchsbedingungen in alkalischer Lösung *a) zu Indigo und b) zu Indigo-N-imid.*

a) 1 g N,N'-Phenylhydrazidoindigo wird mit 100 ccm Benzol übergossen, mit 20 ccm alkoholischem konzentrierten Ammoniak versetzt und unter Kühlung in die Suspension etwa 30 Minuten lang ein trockner Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, wobei sich Ammoniumsulfidkrystalle ausscheiden. Nun wird das Gefäs gut verschlossen und bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen. Nach 24 Stunden (mitunter auch nach etwas längerer Zeit) ist eine gelbe Lösung entstanden, die von gelben Schwefelteilchen durchsetzt ist. Man setzt etwa die Hälfte des Volumens Ligroin

Digitized by Google

zu und saugt ab. Durch die Mutterlauge leitet man zur Oxydation der Leukoverbindung einen Luftstrom, wobei sich in Flocken Indigo ausscheidet, der abgesogen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 0,4 g, das sind 70 Proz. der Theorie.

In der benzolischen Mutterlauge läßt sich abgespaltenes Anilin nachweisen.

b) *Darstellung des Indigo-N-imids* (*Formel XXIII*) *als Chlorhydrat und Sulfat.* 2 g fein gepulverter N,N'-Phenylhydrazidoindigo werden in einer Stöpselflasche mit 60 ccm n-Natronlauge übergossen, dann werden 2 g Zinkstaub zugesetzt und zur Verjagung der Luft eine kurze Zeit ein Strom von Leuchtgas durchgeleitet. Darauf wird das Gefäß gut verschlossen und an der Schüttelmaschine gut durchgeschüttelt.

Nach etwa 5 Stunden ist eine schwach grüngelb gefärbte Lösung entstanden. Diese läßt man unter zeitweiligem Schütteln etwa 6 Tage bei Zimmertemperatur im geschlossenen Gefäße stehen. Nun wird vom Zinkstaub abgesogen, mit etwas Natronlauge nachgewaschen und durch die Mutterlauge ein tüchtiger Luftstrom durchgejagt. Dabei scheiden sich blaue Farbstoffflitter aus, die abgesogen, mit Wasser gut nachgewaschen und schließlich auf dem Wasserbade getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g bis 1,3 g. Das intensiv blau gefärbte Produkt ist vorläufig noch nicht in analysenreiner Form erhalten worden, stellt aber wahrscheinlich ein Zinksalz des N,N'-*Diamidoindigos* (Formel XXII) dar. Sucht man aus dem Zinksalz die Farbstoffbase, den N,N'-Diamidoindigo selbst durch Zerlegung mit verdünnten Säuren herzustellen, so entsteht unter Abspaltung von Ammoniak sofort das Imid. Die Mutterlauge enthält reichlich Chlorammonium.

Zur Darstellung des *Imids* in reiner Form wird das Zinksalz mit der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure übergossen, wobei es sich sofort zu einem krystallinischen, violett gefärbten Produkt, dem Chlorhydrat des Imids

Digitized by Google

umsetzt. Um die Reaktion zu Ende zu führen, wird das Reaktionsprodukt noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade belassen, wobei ein kleiner Teil mit violetter Farbe in Lösung geht. Nach dem Abkühlen wird abgesogen und mit kalter n-Salzsäure, worin sich das Imid nur spurenhaft löst, gut nachgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1 g. Der Farbstoff ist noch mit Spuren von Indigo (0,03 g) verunreinigt. Um das Imid vom Indigo zu befreien, wird das möglichst zinkfreie Produkt in viel heißem Wasser gelöst und vom ungelösten Indigo abgesogen. Aus der Mutterlauge fällt durch Zusatz von konz. Salzsäure das Chlorhydrat beim Abkühlen krystallinisch wieder aus.

Das Chlorhydrat enthält stets noch spurenhaft Zink. Um es davon zu reinigen, stellt man das in Wasser außerordentlich schwer lösliche *Sulfat* durch Fällen der heißen, verdünnt salzsauren Lösung mit Schwefelsäure her. Auch das Sulfat fällt krystallinisch aus und zwar in Form von zarten zugespitzten Nadeln. Es kann durch langes Waschen mit warmem Wasser vollständig zinkfrei erhalten werden Aus 1 g Zinksalz erhält man etwa 0,8 g reines Sulfat.[1])

0,1536 g gaben 0,3361 CO_2 und 0,0584 H_2O.
0,1806 g „ 0,0623 $BaSO_4$.
6,220 mg „ 0,73 ccm Stickgas bei 19° und 703 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_9O_2N_3 + {}^1/_2\ H_2SO_4$		Gef.
C	59,26	59,68
H	3,09	4,25
S	4,94	4,74
N	12,96	12,40

Reduktion des N,N'-Diamidoindigo-zinksalzes zu Indigo.

Übergießt man 0,2 g Zinksalz des N,N'-Diamidoindigos (Seite 275) mit 20 ccm Alkohol, so färbt sich der Alkohol intensiv blau. Nun gibt man etwa 10 ccm alkoholischen Ammoniaks hinzu und leitet unter Kühlung und

[1]) Vgl. Schlußsatz im theoretischen Teil.

Digitized by Google

Schütteln etwa eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff ein. Unter vorübergehend starker Verfärbung erhält man nach kurzer Zeit eine hellgelbe Lösung. Man läßt die Lösung gut verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen. Darauf wird durch die Lösung zur Oxydation ein Luftstrom durchgejagt und der Alkohol verdunstet. Das mit Schwefel stark durchsetzte Produkt wird nach dem Trocknen bei 100° vom Schwefel möglichst durch Schwefelkohlenstoff befreit und wieder getrocknet. Es enthält neben Spuren unveränderten Materials Indigo.

Der N,N'-Diamidoindigo unterscheidet sich dadurch vom Indigo-N-imid, der durch Schwefelammonium bei Zimmertemperatur nicht weiter verändert, sondern nur in seine Leukoform übergeführt wird, aus der er durch Oxydation durch Luftsauerstoff wieder regeneriert werden kann.

Indigo-N-imid aus dem Sulfat.

Zur Darstellung der freien Farbbase übergießt man 0,8 g (aus 2 g N,N'-Phenylhydrazidoindigo erhalten) vollständig zinkfreies Sulfat (von Seite 276) mit etwa der 20fachen Menge Wasser, setzt Ammoniak hinzu, wobei sich das Sulfat sofort zur Base umsetzt. Zur Vollendung der Reaktion beläßt man das Produkt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, saugt ab, wäscht gut nach und trocknet bei 100°. Die Ausbeute beträgt 0,6 g, d. i. etwa 50 Proz. der Theorie, auf N,N'-Phenylhydrazidoindigo bezogen. Die Base läßt sich aus viel heißem Alkohol umkrystallisieren und stellt dann ein schwarzblaues Produkt dar. Es krystallisiert in violetten, sternförmig vereinigten, kleinen rechteckigen Tafeln, die im Capillarrohr unter Schäumen bei 185° sich zersetzen.

In viel Äther ist der Farbstoff mit rein blauer Farbe löslich, ebenso in warmem Anilin und Nitrobenzol. In kaltem und heißem Wasser ist er vollständig unlöslich.

Er zeigt den Charakter eines Küpenfarbstoffes, d. h.

Digitized by Google

er läßt sich mit alkalischer Hydrosulfitlösung verküpen. Aus der gelbgrünen Küpe werden Wolle und Baumwolle in blauen Tönen angefärbt. Aus den Lösungen des in Wasser leicht löslichen Acetats und Chlorhydrats wird Wolle in violetten Tönen angefärbt. Aus den verdünnt salzsauren Lösungen erhält man durch anorganische und organische Säuren, ferner durch Salze der Schwermetalle und Erdalkalien schwer lösliche Niederschläge (Näheres darüber siehe theoretischen Teil).

Reduktionsprodukte aus dem N,N'-p-Bromphenylhydrazidoindigo.

2 g N,N'-p-Bromphenylhydrazidoindigo werden mit 60 ccm n-Natronlauge und 2 g Zinkstaub genau in der beim N,N'-Phenylhydrazidoindigo beschriebenen Weise reduziert. Man erhält nach Oxydation der grüngelben Lösung 0,58 g eines halogenfreien blauen Zinksalzes, und daraus, über das Chlorhydrat, Sulfat (0,33 g) und die freie Base einen Farbstoff (0,25 g, d. i. etwa 30 Proz. der Theorie), der sich mit dem Indigo-N-imid aus Phenylhydrazidoindigo identisch erwies. Etwa 0,05 g Indigo sind als Nebenprodukt entstanden.

Digitized by Google

Über einige Pyrrolabkömmlinge;

von *G. Karl Almström.*

(Vierte Mitteilung.)

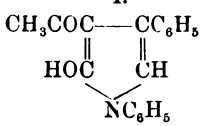
(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Upsala.)

(Eingelaufen am 12. Juni 1917.)

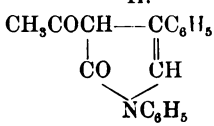
Allgemeiner Teil.

In der dritten Mitteilung[1]) wurden einige Oxypyrrole beschrieben. Einige Besonderheiten dieser Körper veranlaßten mich, den einfachsten unter ihnen, das *1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol* 1, näher zu untersuchen.

I.



II.



Die Formel I wurde dadurch bewiesen, daß der Körper durch Kondensation von Acetessigester und Phenacylanilin entsteht, durch mäßig konz. Schwefelsäure in Essigsäure und 1,3-Diphenylpyrrolon(-5) zerlegt wird, Färbung mit Ferrichlorid und ein Salz mit 1 At. Natrium gibt. Jedoch verhält er sich gegen Brom und Permanganat wie ein ungesättigter Körper, und die Acetylgruppe wird sehr leicht abgespalten. Dies veranlaßte mich, auch die tautomere Formel II, die ungesättigt ist und eine β-Dicarbonylverbindung darstellt, also leicht gespalten werden kann, zu diesen Betrachtungen heranzuziehen. Da nun der Körper von Alkali quantitativ in ein Salz verwandelt wird, muß man erwarten, daß er in alkalischer Lösung gemäß der Formel I reagiere, und daß das Natriumsalz ein Phenolat, d. h. ein Salz des Oxypyrrols sei. Es wurde deshalb versucht, den Körper durch Kochen mit Benzaldehyd und Alkali in ein Cinnamoylpyrrol überzuführen.

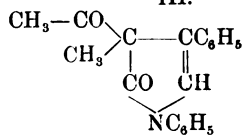
[1]) Diese Annalen **411**, 350 (1915).

Digitized by Google

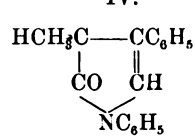
Diese Reaktion, die bei allen C-Acetylpyrrolen sehr glatt und in kurzer Zeit verläuft, versagte hier völlig, und es wurde das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Diese Tatsache spricht ganz entschieden gegen die Formel I. Es wurde deshalb zunächst untersucht, wie der Körper sich gegen Methyljodid und Dimethylsulfat verhielt.

Durch Einwirkung von Methyljodid und Alkali wurden zwei Körper III und IV erhalten. Der Körper III stellt eine β-Dicarbonylverbindung dar, die einem zweimal alkylierten Acetessigester entspricht.

III.

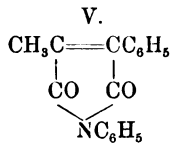


IV.

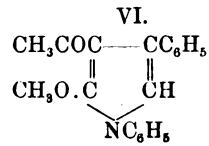


Wie Dieckmann[1]) gezeigt hat, muß er demgemäß durch Alkali leicht gespalten werden, und gibt dann die Verbindung IV, die auch aus III bei der Spaltung mit Schwefelsäure erhalten wurde. Die Konstitution der Verbindung IV geht daraus hervor, daß sie durch Oxydation in das Phenylimid V der Methylphenylmaleinsäure übergeht, das in Anilin und Methylphenylmaleinsäureanhydrid zerlegt werden konnte.

V.



VI.



Durch Einwirkung von Äthyljodid oder Diäthylsulfat wurde nur ein IV entsprechendes Äthylpyrrolon erhalten, aus dem das Phenylimid und das Anhydrid der Phenyläthylmaleinsäure gewonnen werden konnten.

Die Einwirkung von Dimethylsulfat gab teils den Körper IV, teils ein Isomeres des Körpers III. Dieses besitzt die Konstitution VI. Es gibt nämlich ein Semi-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2670 (1900).

Digitized by Google

carbazon, reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung eines Cinnamoylpyrrols, und gibt nach Zeisel die berechnete Menge Methoxyl. Durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entsteht das 1,3-Diphenylpyrrolon(-5). Der Körper VI stellt einen Methylpyrryläther dar und ist meines Wissens das erste bekannte Beispiel eines Pyrryläthers.

Die Natriumverbindungen des Körpers I bzw. II verhalten sich demgemäß gerade wie die Natriumverbindungen der β-Dicarbonylverbindungen, sie geben sowohl C-Alkylderivate wie Sauerstoffäther. Es lag daher der Gedanke nahe, die Natriumverbindung des Körpers I sei kein Salz oder Phenolat, sondern ähnlich wie die Alkaliverbindungen des Acetessigesters das Additionsprodukt von Natriumhydroxyd bzw. Äthylat und der Verbindung I oder II. Die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Alkaliverbindungen stehen damit im Einklang. Sie besitzen die Zusammensetzung von Additionsprodukten der Verbindung I mit 1 Mol. Natriumhydroxyd bzw. -Äthylat, und Krystallwasser oder Krystallalkohol konnten nicht nachgewiesen werden. Diese Betrachtungsweise, nach welcher die Alkaliverbindungen des Körpers als Additionsprodukte aufgefaßt werden, erklärt das Ausbleiben der Reaktion mit Benzaldehyd.

Frühere Versuche, die Hydroxylgruppe des Körpers I durch Acetylieren mittels Essigsäureanhydrid nachzuweisen, gaben kein krystallisierendes Produkt. Es wurde deshalb versucht, den Körper I durch Versetzen seiner Lösung in Aceton mit Alkali und Acetylchlorid in ein Acetylderivat überzuführen, der Körper blieb jedoch dabei unverändert.

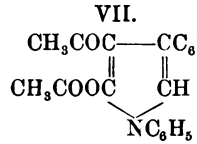
In trockenem Äther mit Diazomethan versetzt, zeigte der Körper keine Gasentwicklung. Das nicht krystallisierende Produkt ist reicher an Stickstoff als der Körper I. Das Diazomethan reagiert demgemäß nicht mit der Hydroxylgruppe; wahrscheinlich addiert es sich an die Äthylenbindung der Formel II.

Mit Grignards Reagens entsteht bei diesem Körper

Digitized by Google

wohl eine Gasentwicklung, nach dem Versetzen mit Acetylchlorid wurde aber ein Körper erhalten, der in Alkali leicht löslich ist und gegen Brom und Permanganat sich als ein ungesättigter Körper verhält. Auch seine Zusammensetzung zeigt, daß er den zu erwartenden Körper VII jedenfalls nicht darstellt

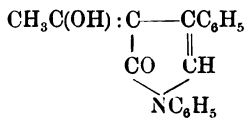
VII.



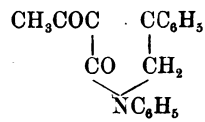
Es konnte demgemäß in keinem Falle nachgewiesen werden, daß der Körper nach der Formel I reagiere, sondern sein ganzes Verhalten entspricht der Formel II. Die Existenz der Hydroxylform wird aber nicht nur durch die Färbung mit Ferrichlorid angedeutet, sondern auch die Färbung mit Diazobenzolsulfosäure deutet auf das Vorhandensein einer wahren Pyrrolverbindung hin.

Für die Existenz der mit I und II tautomeren Formeln VIII und IX wurden keine Anzeichen gefunden.

VIII.



IX.



Experimenteller Teil.

1,3-Diphenyl-4-acetyl-4-methylpyrrolon(-5). III.

5 g der Verbindung I wurden im Einschmelzrohr mit 3 g Methyljodid und einer methylalkoholischen Lösung von 0,5 g Natrium 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. Beim Krystallisieren des Produktes aus Methylalkohol wurden zwei Körper erhalten: Schmelzp. 115—116° 1,1 g und Schmelzp. 113—114° 0,6 g. Beim Erhitzen mit einer wäßrigen anstatt einer methylalkoholischen Lösung wurde außerdem eine geringe Menge des 1,3-Diphenylpyrrolons(-5) erhalten.

Digitized by Google

Der bei 115—116° schmelzende Körper löst sich in heißem Methylalkohol leicht und krystallisiert langsam in großen, kompakten, farblosen Krystallen. Er wurde auch durch kurzes Erhitzen der Natriumhydroxydverbindung des Körpers I mit Methyljodid allein auf 100° erhalten.

5,728 mg gaben 0,237 ccm trocknes Stickgas bei 17° und 762 mm Druck.
3,219 mg gaben 1,64 H_2O und 9,27 CO_2.
3,525 „ „ 1,86 H_2O „ 10,11 CO_2.

	Ber. für $C_{19}H_{17}O_2N$	Gef.	
C	78,32	78,54	73,22
H	5,89	5,70	5,90
N	4,81	4,88	—

Die alkoholische Lösung dieser Verbindung wird von Ferrichlorid nicht gefärbt. Die Lösung in Aceton reduziert langsam Permanganat. Brom wird von der Lösung in Eisessig nicht entfärbt, möglicherweise bildet sich ein gefärbter Körper. In Zeisels Apparat gab die Verbindung kein Methyljodid, es wurde aber dabei die Acetylgruppe unter Bildung der Verbindung IV abgespaltet.

Semicarbazon: Die Verbindung wurde durch $^1/_2$stündiges Sieden der Lösung in Eisessig mit Natriumacetat und Semicarbazidchlorhydrat in das Semicarbazon übergeführt, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Schmelzp. 217° unter Zersetzung.

3,006 mg gaben 1,62 H_2O und 7,64 CO_2.
3,703 mg „ 0,500 ccm trocknes Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_2N_4$	Gef.
C	68,93	69,31
H	5,79	6,03
N	16,09	15,59

1,3-Diphenyl-4-methylpyrrolon(·5). IV.

Diese Verbindung entsteht teils neben der Verbindung III (siehe oben), Analyse I und II, und teils neben der Verbindung VI (siehe weiter unten), Analyse III. Sie

Digitized by Google

entsteht auch bei 1stündigem Erhitzen der Verbindung III auf dem Wasserbade mit mäßig konz. Schwefelsäure. Zur Darstellung erhitzt man 5 g der Verbindung I mit Methylalkohol, 0,5 g Natrium und einen Überschuß an Methyljodid im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 100°. Bei der Krystallisation aus Methylalkohol erhält man ein Gemisch der Verbindungen III und IV, das 1 Stunde auf dem Wasserbade mit mäßig konz. Schwefelsäure behandelt und dann aus Methylalkohol krystallisiert wird. Ausbeute 1,25 g, Schmelzp. 113—114°.

I. 4,997 mg gaben 0,245 ccm trocknes Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.
II. 4,043 mg gaben 2,18 H_2O und 12,10 CO_2.
III. 4,678 mg „ 2,46 H_2O „ 14,30 CO_2.

	Ber. für $C_{17}H_{15}ON$	Gef. I u. II	Gef. III
C	81,90	81,62	81,80
H	6,07	6,03	5,77
N	5,62	5,75	—

Die Verbindung krystallisiert aus Holzgeist in feinen, farblosen, nadelförmigen Krystallen, die sich in Methylalkohol und Äthylalkohol leicht und in Eisessig sehr leicht lösen. Die alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid nicht gefärbt. Die Lösung in Aceton reduziert langsam Permanganat. Die Lösung in Eisessig absorbiert Brom, und ein schwerlöslicher Körper fällt aus. Die Substanz wird weder von Jodwasserstoffsäure (127°) noch von mäßig konz. Schwefelsäure zersetzt.

Phenylmethylmaleinsäurephenylimid. V.

4 g der Verbindung IV wurden, in Eisessig gelöst, unter Erwärmen auf dem Wasserbade und Umschütteln mit einer Lösung von 4,3 g Chromsäure in Eisessig in kleinen Portionen versetzt. Gegen Ende der Reaktion wurde Kohlendioxydentwicklung beobachtet. Das Produkt wurde mit Wasser ausgefällt und aus Methylalkohol krystallisiert. Außer einer geringen Menge der unveränderten Verbindung IV wurden 0,6 g des Phenylimids

Digitized by Google

erhalten. Schmelzp. 106—107°. Dünne, quadratische, hellgelbe Tafeln.

6,77 mg gaben 0,314 ccm trocknes Stickgas bei 14° und 722 mm Druck.
6,23 mg gaben 0,284 ccm trocknes Stickgas bei 16° und 764 mm Druck.
3,722 mg gaben 1,67 H_2O und 10,52 CO_2.
4,406 mg „ 2,00 H_2O „ 12,45 CO_2.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_2N$	Gef.	
C	77,54	77,09	77,07
H	4,98	5,02	5,08
N	5,32	5,24	5,41

Phenylmethylmaleinsäureanhydrid.

0,5 g des Phenylimids wurden mit Natriumalkoholat bis zum Sieden erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde zweimal ausgeäthert, um unverändertes Ausgangsmaterial und Alkohol zu entfernen. Die wäßrige Lösung schied mit Chlorwasserstoffsäure einen weißen, krystallinischen Körper ab, der in lauwarmer Sodalösung aufgelöst und nach Filtrieren wieder ausfällt, getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert wurde.

3,884 mg gaben 1,59 H_2O und 9,93 CO_2.
3,855 mg „ 1,55 H_2O „ 9,87 CO_2.

	Ber. für $C_{11}H_8O_3$	Gef.	
C	70,18	69,73	69,83
H	4,29	4,58	4,50

Farblose Säulen vom Schmelzp. 94—95°, leicht löslich in Aceton; die Lösung reduziert schnell Permanganat.

20,66 mg verbrauchten bei der Titrierung (Phenolphthalein) 2,30 ccm 0,1 n-Natronlauge, oder auf 1 Mol. des Anhydrids 2,09 Mol. NaOH. Die Säure ist demgemäß zweibasisch.

1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-methoxypyrrol. VI.

2,8 g der Verbindung I wurden auf dem Wasserbade mit 50 ccm 2n-Natronlauge (das Zehnfache der berechneten Menge) erwärmt, wobei die Natriumhydroxydverbindung des Körpers I entstand. Unter Umschütteln und

Digitized by Google

in kleinen Portionen wurden 12,6 g Dimethylsulfat (das Zehnfache der berechneten Menge) zugesetzt, wodurch die ganze Menge der Natriumverbindung in ein grünlich gefärbtes Öl überging. Beim Krystallisieren aus Methylalkohol konnten 0,3 g der Verbindung gewonnen werden. Außerdem konnten auch einige zehntel Gramm der Verbindung IV in reinem Zustande isoliert werden. Die verschiedenen Krystallfraktionen ließen, unter dem Mikroskope genau untersucht, nur die Krystalle der Substanzen IV und VI beobachten. Der Körper VI krystallisiert aus Methylalkohol langsam in großen, kompakten, farblosen Krystallen, die bei 101° schmelzen.

6,430 mg gaben 0,263 ccm trocknes Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.
3,026 mg gaben 1,49 H_2O und 8,71 CO_2.
4,645 mg „ 2,53 H_2O „ 13,31 CO_2.

	Ber. für $C_{19}H_{17}O_2N$	Gef.	
C	78,32	78,50	78,15
H	5,89	5,51	6,09
N	4,81	4,81	

Die alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid nicht gefärbt, die Lösung in Aceton reduziert Permanganat nicht.

0,1187 g gaben in Perkins Modifikation[1]) des Zeisel schen Apparates 0,1004 g AgJ

	Ber. für	Gef.
CH_3O	10,7	11,2

Als Reaktionsprodukt wurde das 1,3-Diphenylpyrrolon(-5) isoliert, das auch bei der Behandlung auf dem Wasserbade mit mäßig konz. Schwefelsäure entstand. Bei dem Versuch, ein Oxim darzustellen, wurde nur ein nicht krystallisiertes Produkt erhalten, wahrscheinlich wird der Pyrrolring durch das Hydroxylamin aufgespalten.

Semicarbazon: Bei einstündigem Erhitzen der Lösung in Eisessig mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat wurde das Semicarbazon in kleinen hellgelben, bei 215° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen erhalten.

[1]) Journ. chem. Soc. 83, 1367 (1903).

Digitized by Google

4,479 mg gaben 0,619 ccm trocknes Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_2N_4$	Gef.
N	16,09	16,06

1,3-Diphenyl-4-cinnamoyl-5-methoxypyrrol.

0,1 g der Verbindung VI wurde in alkoholischer Lösung mit 1 ccm 2n-Natronlange und 0,1 g Benzaldehyd eine Viertelstunde erhitzt. Das mit Essigsäure und Wasser ausgefällte und aus Methylalkohol umkrystallisierte Kondensationsprodukt bildete kleine, kompakte, lebhaft gelb gefärbte Krystalle, vom Schmelzp. 111—112°.

3,727 mg gaben 1,81 H_2O und 11,18 CO_2.

	Ber. für $C_{26}H_{21}O_2N$	Gef.
C	82,28	81,81
H	5,58	5,43

1,3-Diphenyl-4-äthylpyrrolon(-5).

5 g der Verbindung I wurden im Einschmelzrohr mit 10 ccm 2n-Natronlauge und 5 g Äthyljodid 4 Stunden bis 125° erhitzt, dann wurde ausgeäthert und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,0 g, Analyse I und II. Aus den Mutterlaugen wurde eine geringe Menge des 1,3-Diphenylpyrrolons(-5) isoliert. Auch beim Erhitzen in alkoholischer Lösung wurde das Äthylpyrrolon erhalten.

1 Mol. der Verbindung I wurde auf dem Wasserbade mit Wasser und 10 Mol. Natriumhydroxyd erwärmt; wenn alles in die Natriumhydroxydverbindung übergeführt war, wurden 10 Äqu. Diäthylsulfat in kleinen Portionen und unter Umschütteln zugesetzt. Das Produkt wurde mit heißem Alkohol behandelt und die filtrierte Lösung eingeengt, wobei sich daß Äthylpyrrolon in kompakten, farblosen, tafelförmigen Krystallen abschied, die, mehrmals aus Alkohol krystallisiert, bei 118—119° schmolzen. Ausbeute gering. Analyse III und IV.

I. 4,049 mg gaben 2,51 H_2O und 12,22 CO_2.

II. 6,35 mg „ 0,285 ccm trocknes Stickgas bei 17° und 768 mm Druck.

Digitized by Google

III. 4,560 mg gaben 2,83 H_2O und 13,65 CO_2.
IV. 7,36 mg „ 0,335 ccm trocknes Stickgas bei 16° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{17}ON$	Gef. I u. II	Gef. III u. IV
C	82,10	82,31	81,64
H	6,51	6,94	6,94
N	5,32	5,34	5,34

In Zeisels Apparat gibt diese Verbindung nur Spuren von Jodsilber und wird unverändert wiedergewonnen. Die Lösung in Eisessig entfärbt Brom scheinbar nicht, sondern es entsteht ein gelber, schwerlöslicher Körper. Die Lösung in Aceton reduziert träge Permanganat. Die Verbindung löst sich leicht in Eisessig und heißem Alkohol und ziemlich leicht in Aceton.

Phenyläthylmaleinsäurephenylimid.

2 g des Äthylpyrrolons wurden in Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade mit 2,1 g Chromsäure oxydiert. Das mit Wasser ausgefällte Produkt wurde in Äther aufgenommen und aus Alkohol krystallisiert. Dünne, lebhaft gelbe, rhombische Tafeln, die bei 79—80° schmolzen und 0,6 g wogen.

4,160 mg gaben 1,99 H_2O und 11,85 CO_2.
6,39 mg „ 0,285 ccm trocknes Stickgas bei 16° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_2N$	Gef.
C	77,95	77,69
H	5,46	5,35
N	5,06	5,12

Diese Verbindung, die sich in heißem Methyl- und Äthylalkohol leicht auflöst, reagiert weder mit Phenylhydrazin noch mit Phenylendiamin.

Phenyläthylmaleinsäureanhydrid.

0,5 g des Phenylimids wurden mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat bis zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde eingeengt und

Digitized by Google

der Rückstand mit Eisessig und Essigsäureanhydrid behandelt. Nach Umkrystallisieren des Produktes aus Wasser wurde es durch Mischschmelzpunkt als Acetanilid erkannt. Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand durch Auflösen in Natronlauge, Filtrieren und Ausfällen gereinigt. Dann wurde der Körper in lauwarmer Natriumcarbonatlösung aufgelöst und nach Filtrieren wieder ausgefällt. Der Niederschlag schmolz bei 46°, war fast farblos und reduzierte Permanganat.

4,710 mg gaben 2,20 H_2O und 12,23 CO_2.

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_3$	Gef.
C	71,25	70,82
H	4,99	5,23

Einwirkung von Diazomethan.

2,77 g der Verbindung I wurden in trocknem Äther aufgelöst und mit einer ätherischen Lösung von 0,54 g (theor. 0,42 g) Diazomethan versetzt, ohne daß Gasentwicklung beobachtet wurde. Nach 24 Stunden wurde der Äther abdestilliert, er war farblos und demgemäß frei von Diazomethan. Der Rückstand konnte nicht in krystallisierte Form gebracht werden; über Schwefelsäure erstarrte das harzige Produkt und konnte nach einigen Wochen gepulvert werden. Analyse I. Nach wiederholtem Trocknen während einigen Wochen war der Stickstoffgehalt etwas größer. Analyse II.

I. 4,171 mg gaben 0,276 ccm trocknes Stickgas bei 15° und 762 mm Druck.

II. 4,427 mg gaben 0,316 ccm trocknes Stickgas bei 16° und 760 mm Druck.

	Ber. für		Gef.	
	Verbindung I	I + CH_2N_2	I	II
N	5,6	13,17	7,86	8,43

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid.

5 g der Verbindung I wurden in trocknem Benzol mit 1 Mol. Methylmagnesiumjodid versetzt. Es entstand

Digitized by Google

ein gelber Niederschlag, der sich unter Gasentwicklung auflöste. Dann wurde 1 Mol. Acetylchlorid zugesetzt und zum Sieden erhitzt, wobei sich ein reichlicher Niederschlag abschied. Aus diesem Niederschlag wurde der Körper I teilweise wiedergewonnen. Aus der Lösung wurde durch Einengen ein Körper gewonnen, der durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Ausbeute 0,3 g, Schmelzp. 119—120°.

4,48 mg gaben 0,179 ccm trocknes Stickgas bei 16° und 755 mm Druck.

3,643 mg gaben 1,66 H_2O und 9,83 CO_2.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_3N$	Gef.
C	73,69	73,59
H	5,16	5,10
N	4,78	4,69

Diese Verbindung krystallisiert in farblosen, nadelförmigen Krystallen, die in heißem Alkohol leicht löslich sind. Sie ist in Natronlauge leicht löslich, und ihre alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid schwarzrot gefärbt. Die Einwirkung von Benzaldehyd und von Ketonreagenzien gab keinen Aufschluß über die Konstitution der Substanz.

Farbstoffbildung mit Diazobenzolsulfosäure.

Alle Pyrrolverbindungen, die am Pyrrolkern ein α- oder β-ständiges Wasserstoffatom enthalten, geben in alkoholischer Lösung mit ein paar Tropfen sodaalkalischer Diazobenzolsulfosäurelösung gelbe bis rote Färbung. Die Verbindungen 1,3,5-Triphenylpyrrolon(-2), 1,4,5-Triphenylpyrrolon(-2) und 1,3-Diphenylpyrrolon(-5), die Derivate des Dihydropyrrols sind, geben keine Färbung. Die Verbindung I gab gelbrote Färbung und verhielt sich demgemäß ähnlich den Derivaten des nicht hydrierten Pyrrols.

Digitized by Google

Über aromatische Derivate der Orthoschwefligsäure;

von *M. M. Richter.*

[Mitteilung aus dem Privatlaboratorium des Verfassers, Karlsruhe i. B.]

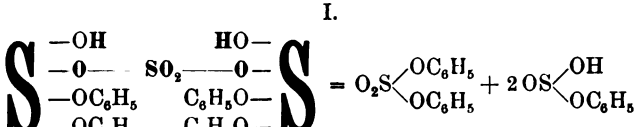
(Eingelaufen am 23. Januar 1917.)

Zur direkten Darstellung der noch unbekannten aromatischen Ester der Schwefelsäure kommt nur das Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 in Betracht. Seine Einwirkung ist bekannt — sie ist eine stark chlorierende. Bestimmend für die Zahl der eintretenden Chloratome ist die Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül der Phenole. Aus Phenol entstehen Chlorphenole, aus Resorcin das Dichlorresorcin usf.

Die Hoffnung, die aromatischen Sulfate in gleicher Weise wie die aromatischen Sulfite[1]) mittels Sulfurylchlorids und Pyridin zu gewinnen, war trügerisch; es entstehen hierbei lediglich chlorhaltige flüssige Produkte.

Es war demnach ein indirekter Weg geboten und zwar erwies sich die Ansicht, daß konzentrierte Schwefelsäure die schweflige Säure aus dem Diphenylsulfit verdrängen würde, als richtig. Das Sulfit und die Schwefelsäure reagieren im Verhältnis wie 2 : 1.

I.



Die Reaktion beruht auf den basischen Eigenschaften des Schwefels. Man muß hierbei die Bildung einer salzartigen Verbindung (I) annehmen, die Diphenylsulfat und 2 Mol. Phenylschwefligsäure liefert. Die letztere zerfällt sofort weiter in Phenol und schweflige Säure.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 2339 (1916).

Digitized by Google

Das beim Eingießen der Schwefelsäure in Wasser erhaltene amorphe Pulver hat sich nun aber nicht als das Diphenylsulfat, sondern als ein Doppelsalz von einem Mol. Diphenylsulfat und zwei Mol. Diphenylsulfit erwiesen (II). In der Form I ist die angelagerte Schwefelsäure und in der Form II das angelagerte Diphenylsulfat durch *Fettdruck* hervorgehoben. Die Verbindung ist zu betrachten

II. III. IV.

als ein Abkömmling der hypothetischen *orthoschwefligen Säure* $S(OH)_4$ und zwar als das *Sulfat der triphenylorthoschwefligen Säure.*

Streng genommen ist sie als ein gemischtes Anhydrid der Schwefelsäure und der triphenylorthoschwefligen Säure aufzufassen. Auch letztere verdient die Bezeichnung „Säure" eigentlich zu Unrecht, da sie ein amphoterer Körper ist und ihre basischen Eigenschaften die sauren überwiegen — ihre wäßrig alkoholische Lösung reagiert ausgesprochen alkalisch. Wenn ich trotzdem den Stammnamen „*Orthoschwefligsäure*" beibehalte, so geschieht dies, weil Degener[1]) bei seinen Betrachtungen über die Existenz dieser hypothetischen Säure diesen Namen — anscheinend zuerst — eingeführt hat. Die Verbindung ist in freien oder kohlensauren Alkalien leicht löslich und bildet hierbei unter Abspaltung der Schwefelsäure die Alkalisalze von der Form $(C_6H_5O)_3S.OM$. Wird die alkalische Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, so bildet sich das Sulfat (Form II) zurück, bei Anwendung von Salzsäure entsteht das Chlorid (Form III). Die aus der alkalischen Lösung am besten mit salzsaurem Pyridin isolierte *triphenylorthoschweflige Säure* (Form IV) bildet in Lösung einen amphoteren Elektrolyten, bei dem

$$HO^- + S(OC_6H_5)_3 \rightleftarrows (C_6H_5O)_3S.OH \rightleftarrows (C_6H_5O)_3SO^- + H^+$$

[1]) Zentralbl. **1897**, II, 936.

Digitized by Google

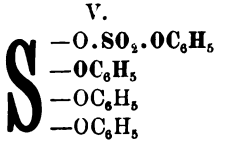
die basischen Eigenschaften überwiegen und die sauren Eigenschaften zurücktreten. Die Säure ist schwächer als Kohlensäure. —

Wesentlich verschiedene Eigenschaften zeigen die isomeren Sulfoniumbasen, bei denen der Kohlenstoff mit dem Schwefel direkt verknüpft ist, so z. B. das von Smiles und Le Rossignol[1]) dargestellte isomere Triphenolsulfoniumchlorid $(HO.C_6H_4)_3SCl$.

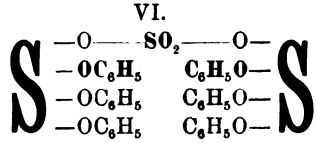
Es besteht für mich kein Zweifel, daß die Bildung der Verbindung II kein einfacher Additionsvorgang im Verhältnis wie 1:2 ist. Die geringe Ausbeute — im besten Fall 48 Proz. — und vornehmlich theoretische Bedenken stehen dem entgegen. Es ist bekannt, daß z. B. das Dimethylsulfat, weil es nur hälftig verseift werden kann, ein schwach saures (alkoholisches) Hydroxyl und ein stark saures (phenolisches) Hydroxyl enthält und sich deshalb immer nur hälftig anlagert, also im Verhältnis wie 1:1. Dasselbe muß auch bei dem unbekannten Diphenylsulfat zutreffen, denn auch die Salze der bekannten Phenylschwefelsäure werden durch überschüssiges Alkali nicht verseift.

Man muß demnach annehmen, daß sich zunächst das Diphenylsulfat und das Diphenylsulfit im Verhältnis wie 1:1 zusammenschließen (Form V) und daß dann aus 2 Mol. der Form V beim Eingießen in Wasser durch Hydrolyse und überschüssige Schwefelsäure unter Abspaltung der $C_6H_5O.SO_2$-Gruppe erst die Form VI (identisch mit der Form II) entsteht.

V.



VI.



Im Einklang hiermit steht die Ausbeute. Die Anlagerung im Verhältnis wie 1:2 erfordert 4 Mol. Diphenylsulfit und muß 76,7 Proz. Ausbeute ergeben. Die An-

[1]) Journ. chem Soc. **89**, 705 (1906).

Digitized by Google

lagerung wie 1:1 dagegen bedingt 6 Mol. Diphenylsulfit und kann nur 51,1 Proz. Ausbeute liefern. Die Ausbeute betrug gewöhnlich gegen 40 Proz., nur einmal wurden 48 Proz. erhalten.

Bei der Ausdehnung der Arbeit auf das *Dithymylsulfit* zeigte es sich, daß hier zunächst eine *alkohollösliche* Verbindung von der Form VII entsteht, also ein Produkt

VII.

$$(C_{10}H_{13}O)_2S(OH)—O.SO_2.O—S(OC_{10}H_{13})_3,$$

VIII.

$$(C_{10}H_{13}O)_3SO.SO_2.OS(OC_{10}H_{13})_3,$$

aus zwei Mol. Dithymylsulfit und ein Mol. *Thymylschwefelsäure*, aus der durch Lösen in Alkali und Fällen mit Schwefelsäure dann das normale *alkoholunlösliche* Sulfat (VIII) erhalten wird. Es tritt hier also nur der rechte Flügel der Form VII in die Erscheinung und dementsprechend beträgt die Ausbeute des normalen Sulfats nur etwa 50 Proz.

Nomenklatur.

Die bisher untersuchten Anfangsglieder besitzen ausgesprochenen basischen Charakter, — die sauere Natur tritt stark zurück. Man ist deshalb versucht, sie in erster Linie als Sulfoniumbasen oder besser als Sulfiniumbasen zu benennen. Die Ähnlichkeit dieser Verbindungen mit den Trialkylsulfoniumhydroxyden ist begreiflich, was die Eigenschaften des Hydroxyls angeht, aber für den Namen schließlich nicht maßgebend. Vielleicht ist es auch nur ein Zufall, daß die Anfangsglieder basisch gegen Lackmus reagieren. Das meta-Tolylderivat ist so schon schwächer basisch als das Phenylderivat und das Thymylderivat reagiert neutral. Bei Einführung noch saurer oder stark negativer Gruppen werden die basischen Eigenschaften überhaupt wohl verschwinden, bzw. ins Gegenteil umschlagen.

Unter diesen Umständen ist es bei einem amphoteren Körper meiner Ansicht nach verfehlt, sich auf die Eigen-

Digitized by Google

schaften der Muttersubstanz festzulegen. Die Streitfrage, ob Base oder Säure, muß bei der Nomenklatur, sofern ausgesprochen amphotere Verbindungen vorliegen, daher zweckmäßig ausscheiden. Aus diesem Grunde habe ich für die vorliegenden Verbindungen den Namen *„orthoschweflige Säure"* gewählt, denn für alle diese Sauerstoffsäuren sind die von den hypothetischen Formeln abgeleiteten Namen grundlegend. Eine Umfrage bei mehreren Fachgenossen hat ergeben, daß die Mehrzahl mit den obigen Ausführungen übereinstimmt.

Triphenylorthoschweflige Säure.

Darstellung des Sulfats.

20 g *Diphenylsulfit* werden unter Rühren und Kühlung tropfenweise in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Im Verlauf der Reaktion tritt eine starke SO_2-Entwicklung ein. Beim Eintröpfeln des Reaktionsgemisches in die fünffache Menge Wasser fällt ein amorpher Körper aus, der nach dem Absaugen mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion und schließlich mit Alkohol zu waschen ist. Sollten sich schmierige oder zusammengeballte Produkte bilden, so müssen dieselben mit heißem Alkohol behandelt und das hierbei erhaltene Sulfat gut mit Alkohol gewaschen werden. Aus 20 g Sulfit werden durchschnittlich 8—9 g Sulfat erhalten.

Zur Erzielung einer reinen Verbindung muß man das Sulfat zunächst in Natronlauge lösen und mit überschüssiger Schwefelsäure wieder ausfällen. Das gut ausgewaschene, noch feuchte Sulfat wird dann in einer Mischung von 80 Tln. Alkohol, 10 Tln. Wasser und 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure warm gelöst und nach erfolgter Lösung etwas warmes Wasser zugegeben, so daß die Lösung noch klar bleibt. Die beim Erkalten nach 12 Stunden ausgefallenen Krystalle werden dann aus obiger Mischung noch einmal umkrystallisiert.

Das Sulfat besitzt, aus *Ameisensäure* umkrystallisiert, ein hervorragend gutes Krystallisationsvermögen und

Digitized by Google

wird hierbei leicht auch in Einzelkrystallen erhalten, die in allen Teilen gut ausgebildet sind. Platten mit abgestumpften Ecken, Schmelzp. 288° (bei schnellem Erhitzen) unter Aufschäumen und Zersetzung. Bei sehr langsamem Erhitzen liegt der Schmelz- und Zersetzungspunkt schon bei 280—282°. Die beim Erhitzen auf einem Platinblech auftretenden Dämpfe reagieren stark sauer.

Das Salz besitzt einen scharfen beißenden Geschmack. Die aus Ameisensäure umkrystallisierte Substanz ergab bei der Mikroanalyse folgende gut stimmenden Werte:

	Ber. für		Gef.	
$C_{36}H_{30}O_{10}S_3 = (C_6H_5O)_3SO.SO_2.OS(OC_6H_5)_3$				
C	60,2	60,3	60,1	60,4
H	4,2	4,1	4,2	4,3
S	13,4	13,2	—	—

Die aus der angegebenen Mischung von Schwefelsäure, Alkohol und Wasser umkrystallisierte Substanz zeigte dagegen beim Kohlenstoff (5 Analysen) stets etwas niedrigere Werte, was vielleicht auf die Gegenwart einer kleinen Menge eines sauren Salzes zurückzuführen ist.

$C_{36}H_{30}O_{10}S_3$ Ber. C 60,2 Gef. C 59,5—59,7

Löslichkeitsverhältnisse.

1. *leicht löslich* in Ameisensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Flüssigkeiten, die diese Säuren enthalten, und Dimethylsulfat;

2. *leicht löslich* in fixen und kohlensauren Alkalien, Ammoniak und Schwefelalkalien;

3. *in geringer Menge löslich* in Methylalkohol und Äthylalkohol in der Wärme (amorph ausfallend);

4. *in Spuren löslich* in kochendem Wasser;

5. *unlöslich* in allen übrigen sonst üblichen Solvenzien, auch in Essigsäureanhydrid, Anilin, Pyridin, Nitrobenzol usw.

6. *Spezialfall*, löslich auch in alkoholischer Salzsäure unter Bildung von *Triphenylorthoschwefligsäurechlorid.*

Digitized by Google

Triphenylorthoschwefligsäurechlorid.

Verdünnte kalte Salzsäure löst kleine Mengen des amorphen Sulfats glatt auf. Bei Zusatz einer weiteren Menge fallen oft unvermittelt, so auch beim Erwärmen oder beim Reiben der Glaswand mit einem Glasstabe, feine federartige Krystalle aus, die bei der Analyse sich als das *Chlorid der triphenylorthoschwefligen Säure* (III) erwiesen.

Da das Salz in Alkohol gut löslich ist, empfiehlt es sich, zur Darstellung größerer Mengen das Sulfat in Alkohol und wenig rauchender Salzsäure zu lösen, hierauf Wasser zuzusetzen und den Alkohol in der Wärme möglichst zu verdampfen. 3,4 g Sulfat in 25 ccm Alkohol und 5 ccm Salzsäure bis 70° erwärmt, hierzu 40 ccm Wasser. Aus heißem Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisiert, bildet es lange, feine, prismatische, glänzende Nadeln, Schmelzp. 256° unter Aufschäumen. Etwas löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Ameisensäure; in konzentrierter Salzsäure weniger löslich als in verdünnter Salzsäure (Zurückdrängung der Chlorionen), unlöslich in Äther und Benzol und indifferent gegen Acetanhydrid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid. — Silbernitrat scheidet Chlorsilber ab.

Ber. für $C_{18}H_{15}O_3SCl = (C_6H_5O)_3SCl$		Gef.
C	62,3	62.15
H	4,3	4,5
Cl	10,2	10,3
S	9,2	9,7

Triphenylorthoschwefligsäure. (*IV.*)

Die Darstellung beruht auf der Erwägung, daß die Verbindung als sehr schwache Säure mit schwachen Basen, wie Anilin oder Pyridin, Salze bilden wird, die durch Wasser hydrolisiert werden. Das Sulfat wird zunächst in wenig Kalilauge warm gelöst, die Lösung mit dem zwanzigfachen Volumen Wasser verdünnt und hierauf mit einer, überschüssiges Pyridin enthaltenden Lösung

Digitized by Google

von salzsaurem Pyridin versetzt. Der ausfallende voluminöse Niederschlag muß reichlich mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen werden. Die Säure bildet ein spezifisch leichtes amorphes Pulver, Schmelzp. 233°. In Spuren löslich in Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Ammoniak, Alkalien und Essigsäure (Acetatbildung). Auch löslich in gleichen Teilen Pyridin und Wasser, welche Lösung auf Zusatz von weiterem Wasser hydrolysiert wird. Sie ist eine sehr schwache Säure und zwar schwächer als Kohlensäure, denn ihre alkalischen Lösungen werden schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. — Als *amphoterer Körper* vermag sie sowohl mit Alkalien wie mit Säuren Salze zu bilden. Die basischen Eigenschaften überwiegen, — die sauren Eigenschaften treten zurück. — Eine 50prozentige heiße alkoholische Lösung reagiert mit Lackmus ausgesprochen *alkalisch.*

Aus der Tatsache, daß die drei Phenylgruppen durch Verseifung nicht abgespalten werden können, ergibt sich, daß die vier Hydroxylgruppen verschiedenen Charakter haben. Die eine ist phenolischer, die übrigen drei sind alkoholischer Natur.

Ber. für $C_{18}H_{16}O_4S = (C_6H_5O)_3S.OH$		Gef.
C	65,9	65,2
H	4,9	4,6
S	9,7	10,0

Die nicht befriedigenden Analysenzahlen beruhen darauf, daß es sich hier um ein Rohpropukt handelt, das nicht umkrystallisiert werden kann.

Bromid, $(C_6H_5O)_3SBr$.

Es entsteht aus der in Alkohol suspendierten Säure und wenig verdünnter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Die alkoholische Lösung wird sodann mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt. Ein Überschuß von Bromwasserstoffsäure wirkt verseifend, namentlich bei höherer Temperatur. Nadeln, Schmelzp. 241—242°

Digitized by Google

unter Aufschäumen und Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, gut löslich in heißem Wasser. Beim Umkrystallisieren aus Wasser sind zur Vermeidung der Hydrolyse ein oder zwei Tropfen Bromwasserstoffsäure zuzugeben.

Ber. für $C_{18}H_{15}O_3BrS = (C_6H_5O)_3SBr$		Gef.
Br	20,5	20,9

Jodid, $(C_6H_5O)_3SJ$.

Das Salz entsteht wie das Bromid aus der Säure, Alkohol und der gerade ausreichenden Menge Jodwasserstoffsäure bei 30°. Die mit Wasser versetzte Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten kleine kurze Nadeln. Schmelzp. 194—195° unter Rotfärbung. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Alkalien.

Ber. für $C_{18}H_{15}O_3JS = (C_6H_5O)_3SJ$.		Gef.
J	29,0	29,5

Nitrat, $(C_6H_5O)_3S.NO_3$.

Das Nitrat bildet sich leicht aus der Säure, Alkohol und der gerade ausreichenden Menge verdünnter Salpetersäure bei höchstens 30°. Ein Überschuß von Salpetersäure ist sorgfältig zu vermeiden. Man versetzt die Lösung mit der fünffachen Menge Wasser und läßt freiwillig verdunsten. Lange, haarfeine Nadeln, Schmelzp. 160—161° unter Aufschäumen und Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, reichlich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser.

Ber. für $C_{18}H_{15}O_6NS = (C_6H_5O)_3S.NO_3$		Gef.
N	3,8	4,1

Acetat, $(C_6H_5O)_3S.O.CO.CH_3$.

Das aus der Säure, Alkohol und Essigsäure erhaltene Acetat ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure und wurde, da es eine wachsartige und daher nicht weiter zu reinigende Masse bildet, nicht analysiert.

Digitized by Google

Pikrat.

Die Säure löst sich leicht in größeren Mengen in einer alkoholischen Pikrinsäurelösung. Beim Verdunsten des Alkohols resultiert eine feste, lackartige, gelbe Masse; sie ist unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich als Öl ab.

Äthyltriphenylorthoschweflige Säure, $C_2H_5O.S(OC_6H_5)_3$.

Diese Verbindung entsteht aus dem Chlorid der triphenylorthoschwefligen Säure, das in absolutem Alkohol gelöst wird, und Natriumäthylat. Es bildet sich hierbei ein voluminöser Niederschlag, der reichlich mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen werden muß. Amorphes, leichtes Pulver, Schmelzp. 244° unter Aufschäumen. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Essigsäure und in Alkalien.

Ber. für $C_{20}H_{20}O_4S = C_2H_5O.S(OC_6H_5)_3$		Gef.
C	67,4	67,0
H	5,6	5,4
S	9,0	9,0

m-Tritolylorthoschwefligsäure.

Die Darstellung der Säure geschieht wie bei dem Phenylderivat mittels salzsauren Pyridins aus dem unten beschriebenen Sulfat in alkalischer Lösung. Amorphes, lockeres Pulver. Schmelzp. 267° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Eine 50prozentige wäßrig-alkoholische heiße Lösung reagiert mit Lackmus noch deutlich alkalisch, jedoch schwächer als das Phenylderivat.

Ber. für $C_{21}H_{22}O_4S = (CH_3.C_6H_4O)_3S.OH$		Gef.
C	68,1	68,3
H	5,9	6,0
S	8,6	8,3

Sulfat, $(C_7H_7O)_3SO.SO_2.OS(OC_7H_7)_3$.

Die Darstellung des Sulfats aus dem m-Ditolylsulfit ist die gleiche wie bei dem Phenylderivat. Das hierbei

Digitized by Google

entstehende Kresol muß dem Niederschlag mit Alkohol und Äther entzogen werden. Seine Löslichkeit in Ameisensäure ist erheblich größer als die des Phenylderivates, auch ist das Krystallisationsvermögen nicht so gut. Würfel, öfter mit nur einer abgestumpften Ecke (aus verdünnter Ameisensäure). Schmelzp. 315° unter Aufschäumen.

	Ber. für $C_{42}H_{42}O_{10}S_3 = (C_7H_7O)_3SO.SO_2.OS(OC_7H_7)_3$	Gef.
C	62,8	62,8
H	5,2	5,0
S	12,0	12,3

o-Tritolylorthoschwefligsäure.

Sulfat, $(C_7H_7O)_3SO.SO_2.OS(O.C_7H_7)_3$.

Darstellung wie beim meta-Derivat. Würfel mit abwechselnd abgestumpften Ecken (aus verdünnter Ameisensäure), Schmelzp. 296° unter Aufschäumen.

Trithymylorthoschwefligsäure.

Darstellung wie bei dem Phenylderivat mittels salzsauren Pyridins aus dem unten beschriebenen alkoholunlöslichen Sulfat in alkalischer Lösung. Amorphes Pulver. Schmelzp. 274—275° unter Zersetzung. In Wasser und heißem Alkohol schwer löslich.

Ber. für $C_{30}H_{40}O_4S = (C_{10}H_{13}O)_3S.OH$	Gef.
C 72,6	72,8
H 8,1	8,2
S 6,4	6,2

Alkohollösliches Sulfat,

$(C_{10}H_{13}O)_3SO.SO_2.OS(OC_{10}H_{13})_2(OH)$.

Bei der Einwirkung von *Schwefelsäure* auf *Dithymylsulfit* ist nur eine sehr geringe SO_2-Entwicklung zu beobachten; auch im übrigen verläuft die Reaktion anormal. Das beim Eingießen der Schwefelsäure in Wasser erhaltene Produkt ist sehr leicht in Alkohol löslich und besitzt einen verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt. Die Analysen und sein sonstiges Verhalten weisen auf obige Zu-

Digitized by Google

sammensetzung hin. Es liegt hier also ein anormales Salz vor, hervorgegangen aus einem Mol. *Thymylschwefelsäure* und zwei Mol. *Dithymylsulfit.* Die Reaktion ist demnach schon in der ersten Phase bei der Thymylschwefelsäure stehen geblieben. Die Verbindung besteht somit aus drei Komponenten und ist zu betrachten als ein gemischtes Anhydrid der *Schwefelsäure*, *dithymylorthoschwefligen Säure* und *trithymylorthoschwefligen Säure.*

Zur Reinigung wird die Verbindung in wenig Alkohol bei 30—40° gelöst und mit viel Äther ausgefällt und dieser Vorgang noch zweimal wiederholt. Amorphes, weißes Pulver. Schmelzp. 232° unter Schwarzfärbung. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, unter Zersetzung löslich in Essigsäure und Alkalien, aber nicht in Ammoniak. Es verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Entwicklung von sauren Dämpfen. Die Verbindung ist ein ziemlich instabiler Körper, der mit Säuren leicht die nachstehend aufgeführten Salze bildet. Auch Essigsäure und Ameisensäure verändern ihn schon.

	Ber. für	Gef.
$C_{50}H_{66}O_{10}S_3 = (C_{10}H_{13}O)_3SO.SO_2.OS(OC_{10}H_{13})_2(OH)$		
C	65,2	64,8
H	7,1	7,4
S	10,4	10,5

Alkoholunlösliches Sulfat $(C_{10}H_{13}O)_3SO.SO_2.OS(OC_{10}H_{13})_3$.

Wird das obige alkohollösliche Sulfat in Alkalien gelöst und hierauf Schwefelsäure zugegeben, so fällt ein *neues, in Alkohol unlösliches* Sulfat aus. Die Ausbeute beträgt etwa 53 Proz. (gegen 55 Proz. theoretisch).

Zur Darstellung verfährt man am besten in der Weise, daß man das alkohollösliche Sulfat in alkoholischem Kali löst, so viel Wasser zugibt, daß noch alles in Lösung bleibt, und mit alkoholischer Schwefelsäure fällt. Weißes, amorphes Pulver, Schmelzp. 280—281° unter Aufschäumen und Schwarzfärbung. Unlöslich in Wasser, Alkohol und

Digitized by Google

Essigsäure. Das Salz konnte daher nicht genügend gereinigt werden.

	Ber. für $C_{60}H_{78}O_{10}S_3 = (C_{10}H_{13}O)_2SO.SO_2OS(OC_{10}H_{13})_2$	Gef.
C	68,3	67,9
H	7,4	7,6
S	9,1	9,1

Chlorid, $(C_{10}H_{13}O)_3SCl$.

Eine alkoholische Lösung des alkohollöslichen Sulfats scheidet auf Zusatz von rauchender Salzsäure einen amorphen, weißen Niederschlag ab, der sich durch eine erstaunliche Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Solvenzien auszeichnet. Das Chlorid ist nur in Alkalien löslich, wobei sich z. B. das Salz $(C_{10}H_{13}O)_3S.ONa$ bildet. Es färbt sich bei 295—300° dunkel, ohne zu schmelzen.

Ber. für $C_{30}H_{39}O_3SCl = (C_{10}H_{13}O)_3SCl$	Gef.
Cl 6,9	6,8

Bromid, $(C_{10}H_{13}O)_3SBr$.

Eine alkoholische Lösung des alkohollöslichen Sulfats liefert mit Bromwasserstoffsäure einen amorphen Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen wird. Kleine makroskopische Krystalle (aus kochendem Alkohol), die sich bei 330—340° — ohne zu schmelzen — zersetzen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Alkalien unter Zersetzung. Der Bromgehalt wurde etwas zu hoch gefunden.

Ber. für $C_{30}H_{39}O_3BrS = (C_{10}H_{13}O)_3SBr$	Gef.
Br 14,3	15,1

Jodid, $(C_{10}H_{13}O)_3SJ$.

Darstellung mittels Jodwasserstoffsäure, wie beim Bromid. Makroskopische Krystalle (aus verdünntem Alkohol). In Alkohol und auch wäßrigem Alkohol erheblich löslicher als das Bromid. Es konnte nicht ganz rein dargestellt werden.

Digitized by Google

Nitrat, $(C_{10}H_{13}O)_3S.NO_3$.

Darstellung mittels Salpetersäure (geringer Überschuß) wie beim Bromid. Kleine rechteckige Tafeln (aus Alkohol). Schwärzt sich bei 285—290°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, gut löslich in heißem Alkohol.

Ber. für $C_{30}H_{39}O_6NS = (C_{10}H_{13}O)_3S.NO_3$	Gef.
N 2,6	2,7

Allgemeine Reaktion. Die vorstehend beschriebenen Sulfate zeigen beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure starke Färbungen. Das Phenylderivat färbt sich grünlichblau, das m-Tolylderivat dunkelblau und das Thymylderivat stark violett.

Weitere Versuche. Bei der Ausdehnung der Reaktion auf weitere, die SO-Gruppe enthaltende Verbindungen zeigte es sich, daß das Thionylanilin mit konzentrierter Schwefelsäure lediglich schwefelsaures Anilin bildet. Eine Erklärung hierfür ist nur dann möglich, wenn man die Annahme macht, daß die Schwefelsäure wie Wasser wirkt, bzw. bei der Reaktion Wasser entsteht.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium,
den 21. Januar 1917.

Berichtigungen.

Bd. 414, Heft III, Seite 367, Z. 8 v. o. statt „Standacher" lies „Staudacher". Seite 369, Z. 10 v. o. statt „Tetrahydrocarvoxim" lies „Tetrahydroeucarvoxim".

Bd. 415, Heft I, Seite 95, Z. 1 und Z. 7 v. o. statt „Drossel" lies „Dressel". Seite 166, Z. 9 v. o. hinter „Menge" schalte „Äther" ein Heft II u. III, Seite 223, Z. 11 v. o. statt „$C_{10}H_{16}O_3O''$" lies „$C_{10}H_{16}O_3O_2''$".

(Geschlossen den 11. August 1918.)

Digitized by Google

Register

über

Band 413, 414, 415 und 416,

bearbeitet von Dr. *E. Weitz.*

Sachregister.

A.

Acetessigsäure, $C_4H_6O_3$.
— -menthylester, $C_{14}H_{24}O_3$.
Acetisäthionsäure, $C_4H_8O_5S$.
Acetothienon, C_6H_6OS.
Acetoxymethylenverbb., s. a. d. entspr. Oxymethylenverbb.
Acetyl-acetessigsäure, $C_6H_8O_4$.
— -aceton, $C_5H_8O_2$.
— - — -äthyläther, $C_7H_{12}O_2$.
— - — -methyläther, $C_6H_{10}O_2$.
— -aminophenylaminobenzochinon, $C_{14}H_{12}O_3N_2$.
— -amylaceton, $C_{10}H_{18}O_2$.
— -isopropylvaleriansäure, $C_{10}H_{18}O_3$.
— -kresol-disulfosäure, $C_9H_{10}O_8S_2$.
— - — -sulfosäre, $C_9H_{10}O_5S$.
— -malonsäure, $C_5H_6O_5$.
— -naphtholsulfosäure, $C_{12}H_{10}O_5S$.
— -phenolsulfosäure, $C_8H_8O_5S$.
Acridiniumverbb. (Acridinfarbstoffe), Konstit., Kehrmann **414**, 181ff.
5-Alkylaminopseudohamsäuren, Biltz-Heyn **413**, 34ff., alkal. Red. 53.
Allantoin, $C_4H_6O_3N_4$.
Allokaffein, $C_8H_9O_5N_3$.
Alloxan, $C_4H_2O_4N_2$.
— -säure, $C_4H_4O_5N_2$.
Amine, Einw. arom. — a. Chinone, „Anilidochinone", H. u. W. Suida **416**, 113ff., 116; 181ff., 189ff.
Amino-acetothienon, C_6H_7ONS.
— -hydrazine, Franzen-Mondlange **414**, 189ff.
— -methyl-benzylphenylhydrazin, $C_{14}H_{17}N_3$.
— - — - — -sulfosäure, $C_{14}H_{17}O_3N_3S$.
— - — -isopropylcyclopentan, $C_9H_{19}N$.
— -naphthsultamchinonimid, $C_{10}H_7O_2N_3S$.
— -phenylaminohydrochinon, $C_{12}H_{12}O_2N_2$.
— -pseudoharnsäure, $C_5H_7O_4N_3$.
— -sulfonsäuren, Einw. arom. — a. 2,6-Dichlorchinon u. a. Anilidochinone, H. u. W. Suida **416**, 136ff.
Amyl-acetessigsäure, $C_9H_{16}O_3$.
— - — -äthylester, $C_{11}H_{20}O_3$.
— - — -menthylester, $C_{19}H_{34}O_3$.
— -aceton, $C_8H_{16}O$.
— -äthoxyacrylsäure, $C_{10}H_{18}O_3$.

Digitized by Google

Amyl-methoxyacrylsäure, $C_9H_{16}O_3$.
— -verbindungen, Dreh.-Verm. opt. akt. —, Rupe-Wild **414**, 111ff.
Anethol, $C_{10}H_{12}O$.
Anilinochinon, $C_{12}H_9O_2N$.
Anilino-chinone, H. u. W. Suida **416**, 113ff., aus Chinon m. prim. Anilinen 118ff., a. 2,6-Dichlorchinon m. Aminosulfonsäuren 136ff., a. Chinon m. sek. Anilinen 142, a. Chlorchinon u. a. Toluchinon 159; Färbungen mit H_2SO_4 161; Polymeris. einfacher Monoanilidochinone, Suida **416**, 164ff., Einw. v. Chinonen auf Dianilidochinone 175; — aus Benzochinon u. d. Nitranilinen, Meyer-Suida **416**, 181ff.; — a. Chlormethylanilinen u. Benzo- od. Toluchinon, Teutscher **416**, 189ff.
— -naphthsultamchinonanil, $C_{22}H_{15}O_2N_3S$.
— -phenylacrylsäure, $C_{15}H_{13}O_2N$.
Anisal-amylaceton, $C_{16}H_{22}O_2$.
— -benzhydrylinden, $C_{30}H_{24}O$.
— -hydrinden, $C_{17}H_{16}O$.
— -indenylmethylphenylmethan, $C_{25}H_{22}O$.
— -isopropylinden, $C_{20}H_{20}O$.
Anisyl-aminobenzochinon, $C_{13}H_{11}O_3N$.
— -dimethylbenzofulven, $C_{20}H_{20}O$.
— -diphenylbenzofulven, $C_{30}H_{24}O$.
Anisylidenchloracetophenon, $C_{16}H_{13}O_2Cl$.
Anisyl-inden, $C_{17}H_{16}O$.
— -isopropylinden, $C_{20}H_{22}O$.
— -methylphenylbenzofulven, $C_{25}H_{22}O$.
Anol, $C_9H_{10}O$.
Äpfelsäure, $C_4H_6O_5$.
Apokaffein, $C_7H_7O_5N_3$.
Aposafranine, Konstit., Kehrmann **414**, 134ff.
Araroba, Zus.-Setzg., Hesse **413**, 370ff.
Arsen-Thiophen-verbb., Steinkopf **413**, 310ff., 330.
Arylschwefelchloride, IV., Zincke **416**, 86ff.
Äthoxykaffein, $C_{10}H_{14}O_3N_4$.
Äthoxy-methylenverbb. s. a. d. entspr. Oxymethylenverbb.
— -pseudoharnsäure, $C_7H_{10}O_5N_4$.
— -zimtsäure, $C_{11}H_{12}O_3$.
Äthyl-acetylaceton, $C_7H_{12}O_2$.
— -aminopseudoharnsäure, $C_7H_{11}O_4N_5$.
— -anisalinden, $C_{19}H_{18}O$.
— -äthoxytheobromin, $C_{11}H_{16}O_3N_4$.
— -benzoylessigsäure, $C_{11}H_{12}O_3$.
— -dimethyl-benzdiäthylindandion, $C_{17}H_{22}O_2$.
— - - -chlorisoharnsäure, $C_9H_{11}O_3N_4Cl$.
— - - -diäthylbenzhydrinden, $C_{17}H_{26}$.
— - - -harnsäure, $C_9H_{12}O_3N_4$.
— - - - - -glykol-diäthyläther, $C_{13}H_{22}O_5N_4$.
— - - - - - - -dimethyläther, $C_{11}H_{18}O_5N_4$.
Äthylen-bisbenzamiddicarbonsäure, $C_{18}H_{16}O_6N_2$.
— -bisoxy-methylbenzamid, $C_{18}H_{20}O_4N_2$.
— - - -phenylacetamid, $C_{18}H_{20}O_4N_2$.
— -diamin, $C_2H_8N_2$.
— -diphthal-imid, $C_{18}H_{12}O_4N_2$.
— - - -imidin, $C_{18}H_{16}O_2N_2$.
— -phthal-imidinbenzamidcarbonsäure, $C_{18}H_{16}O_4N_2$.
— - - -imidphthalimidin, $C_{18}H_{14}O_3N_2$.
Äthyl-isopropylbenzol, $C_{11}H_{16}$.
— -phenylaminobenzochinon, $C_{14}H_{13}O_2N$.
— -theobromin, $C_9H_{12}O_2N_4$.
— -toluol, C_9H_{12}.
— -trimethyl-harnsäure, $C_{10}H_{14}O_3N_4$.
— - - - - -glykol-diäthyläther, $C_{14}H_{24}O_5N_4$.
— - - - - - - -dimethyläther, $C_{12}H_{20}O_5N_4$.
— -uramil, $C_6H_9O_3N_3$.
— -zimtsäure, $C_{11}H_{12}O_2$.
Azine, Konstit., Kehrmann **414**, 132.

Digitized by Google

Azoniumverbindungen, Konstit., Desmotropie, Kehrmann **414**, 133ff.

Azoxinfarbstoffe, Konstit., Kehrmann **414**, 157ff.

Azoxone, Konstit., Kehrmann **414**, 164.

Azoxoniumverbb., Konstit., Kehrmann **414**, 157ff.

Azthione, Konstit., Kehrmann **414**, 156.

Azthioniumverbb., Konstit., Kehrmann **414**, 149ff.

B.

Benzal-acetophenon, $C_{15}H_{12}O$.
— -amylaceton, $C_{15}H_{20}O$.
— -anisylinden, $C_{24}H_{20}O$.
— -campher, $C_{17}H_{20}O$.
— -diphenylinden, $C_{28}H_{20}$.
— -isopropylinden, $C_{19}H_{18}$.

Benzdihydrinden, Nomenkl., Freund-Fleischer **414**, 15.

Benzeine, Konstit., Kehrmann **414**, 172ff.

Benzhydryl-inden, $C_{22}H_{18}$.
— -isobutyl-indan, $C_{26}H_{28}$.
— - — -inden, $C_{26}H_{26}$.

Benzimidazolpropionsäure, $C_{10}H_{10}O_2N_2$.

Benzo-chinon, $C_6H_4O_2$.
— -fulvene, Isomerie, „oszill. Doppelb.“, Thiele-Merck **415**, 260ff.; Bernthsen **415**, 274ff.; Umlag. d. γ-substit. —, Wüest **415**, 291, d. α,γ-disubstit. —, Beständigk. d. Isom. 293ff., 296, Farbe ders. 297, Zwischenprodd., isom. Indanformen 299, 300. Red. d. α,γ-substit. — 305.

Benzol-kohlenwasserstoffe, Darst. homol. — a. α-Terpineolen, Wallach **414**, 209ff.
— -pentacarbonsäure, $C_{11}H_6O_{10}$.
— -ringspaltung, direkte — ohne Abbau, Pauly-Will **416**, 1ff.

Benzo-phenon, $C_{13}H_{10}O$.
— -p-thiazinderivate aus Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid, Zincke-Baeumer **416**, 92, 108.

Benzoyl-aceton, $C_{10}H_{10}O_2$.

Benzoyl-aceton-methyläther, $C_{11}H_{12}O_2$.
— -amylaceton, $C_{15}H_{20}O_2$.
— -bernsteinsäure, $C_{11}H_{10}O_5$.
— -essigsäure, $C_9H_8O_3$.

Benztrihydrinden, Nomenkl., Freund-Fleischer **414**, 28.

Benzyl-anisalinden, $C_{24}H_{20}O$.
— -benzhydrylinden, $C_{29}H_{24}$.
— -chlor-benzalinden, $C_{23}H_{17}Cl$.
— - — -benzylinden, $C_{23}H_{19}Cl$.
— -dichlorbenzalinden, $C_{23}H_{16}Cl_2$.

Benzylen-benzimidazol, $C_{14}H_{10}N_2$.
— -perimidin, $C_{18}H_{12}N_2$.

Benzylidenaminomethylphenylhydrazin, $C_{14}H_{15}N_3$.

Benzyl-isopropylbenzalinden, $C_{26}H_{24}$.
— -methylbenzalinden, $C_{24}H_{20}$.
— -phenylaminobenzochinon, $C_{19}H_{15}O_2N$.

Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$.

Blattpigment, Red. v. gelbem — mit Al-Amalgam, Wüest **415**, 307, 337.

Blei, Atomrefraktion und -dispersion, Grüttner-Krause **415**, 338ff.
— -tetraalkyle, opt. Verh., Grüttner-Krause **415**, 338ff., andere phys. Konstanten, Vgl. m. Siliciumalkylen 361.

Brom-kresoläthyläther, $C_9H_{11}OBr$.
— -menthenon, $C_{10}H_{15}OBr$.
— -menthon, $C_{10}H_{17}OBr$.
— -phenylhydrazidoindigo, $C_{28}H_{20}O_2N_6Br_2$.
— -tetrahydro-carvon, $C_{10}H_{17}OBr$.
— - — -eucarvon, $C_{10}H_{17}OBr$.

C.

Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$.

Carvenol, $C_{10}H_{18}O$.

Carvenondibromid, $C_{10}H_{16}OBr_2$.

Carvon, $C_{10}H_{14}O$.

Carvotanaceton, $C_{10}H_{16}O$.
— -dibromid, $C_{10}H_{16}OBr_2$.

Campher, $C_{10}H_{16}O$.

Carbothioniumverbb., Konstit., Kehrmann **414**, 164ff., 176.

Digitized by Google

Carboxoniumverbb., Konstit., Kehrmann **414**, 164ff.

Chinone, Einw. a. aromat. Amine (s. Anilinochinone), H. u. W. Suida **416**, 113ff., 116; Einw. a. Anilinochinone 171, 175; a. Nitraniline **416**, 181; a. Chlormethylaniline 189ff.

Chinonimidfarbstoffe, Natur d. ringförmigen —, Kehrmann **414**, 131ff.

Chloracetothienon, C_6H_5OClS.

Chloralacetothienonoxim, $C_8H_8O_2NCl_3S$.

Chlor-aminobenzolsulfosäure, $C_6H_6O_3NClS$.
— -äthyltheobromin, $C_9H_{11}O_2N_4Cl$.
— -benzalinden, $C_{16}H_{11}Cl$.
— -benzochinon, $C_6H_3O_2Cl$.
— - — -dianilinodisulfosäure, $C_{18}H_{13}O_8N_2ClS_2$.
— -benzyl-benzalinden, $C_{23}H_{17}Cl$.
— - — -dichlorbenzalinden, $C_{23}H_{15}Cl_3$.
— -benzylidenmethoxyacetophenon, $C_{18}H_{13}O_2Cl$.
— -benzyl-inden, $C_{16}H_{13}Cl$.
— - — -methylbenzylinden, $C_{24}H_{21}Cl$.
— -cinnamylidenmethoxyacetophenon, $C_{18}H_{15}O_2Cl$.
— -dibenzalaceton, $C_{17}H_{13}OCl$.
— -methyl-anilino-benzochinon, $C_{13}H_{10}O_2NCl$.
— - — - — -toluchinon, $C_{11}H_{12}O_2NCl$.
— - — -carboxybenzothiazin, $C_{10}H_8O_2NClS$.
— - — -dianilidochinon, $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$.
— -nitro-oxydiphenylsulfid, $C_{12}H_8O_3NClS$.
— - — -phenyl-naphtholsulfid, $C_{16}H_{10}O_3NClS$.
— - — - — -rhodanat, $C_7H_3O_2N_2ClS$.
— - — - — -schwefel-amin, $C_6H_5O_2N_2ClS$.
— - — - — - — -bromid, $C_6H_3O_3NClBrS$.
— - — - — - — -chlorid, $C_6H_3O_2NCl_2S$.

Chlor-nitro-phenyl-sulfid-acetessigsäure, $C_{10}H_8O_5NClS$.
— - — - — - — -aceton, $C_9H_8O_3NClS$.
— - — - — - — -acetophenon, $C_{14}H_{10}O_3NClS$.
— - — - — - — -acetylaceton, $C_{11}H_{10}O_4NClS$.
— - — - — -sulfinsäure, $C_6H_4O_4NClS$.
— -phenol, C_6H_5OCl.
— -phenyl-aminobenzochinon, $C_{12}H_8O_2NCl$.
— - — -benzothiazin, $C_{14}H_{10}NClS$.
— - — -orthophosphorsäure, $C_6H_6O_4ClP$.
— -pseudoharnsäure, $C_5H_5O_4N_4Cl$.
— -sulfonyl-phenyl-metaphosphorsäureester, $C_6H_4O_5ClSP$.
— - — - — -orthophosphorsäure, $C_6H_6O_6ClSP$.
— - — - — - — -dichlorid, $C_6H_4O_4Cl_2SP$.

Chroman, $C_9H_{10}O$.

Chromane, opt. Verh., v. Auwers **415**, 106.

Chromsäureester des Oxytetrahydroeucarvons, Wallach **414**, 371.

Chrysarobin, Hesse **413**, 350ff., Gehalt d. käufl. — an Anthrachinonen, Methoxylgehalt 353, Trennung d. käufl. — 355, Eig., Zus.-Setzg. d. reinen — 361ff., Zus.-Setzg. d. käufl. — 373.

Chrysarobol, $C_{15}H_{12}O_4$.

Chrysophanol, $C_{15}H_{12}O_3$.

Cinnamylidenacetophenon, $C_{17}H_{14}O$.

Cinnamoylbernsteinsäure, $C_{13}H_{12}O_5$.

Cumaran, C_8H_8O.

Cumarane, opt. Verh., v. Auwers **415**, 103.

Cumarsäure, $C_9H_8O_3$.
— -propylester, $C_{12}H_{14}O_3$.

ψ-Cumylaminobenzochinon, $C_{15}H_{15}O_2N$.

Cyan-acridine, Konstit., Kehrmann **414**, 177ff.

Digitized by Google

Cyan-pyronine, Konstit., Kehrmann **414**, 177ff.

Cyclo-hexanon, $C_6H_{10}O$.
— -hexanone, Umwandl. in Cyclopentanone, Wallach **414**, 296ff.

Cyclylmethylamine, Verh. b. d. Einw. v. HNO_2, Wallach **414**, 229.

Cyclo-pentanol, $C_5H_{10}O$.
— -pentanon, C_5H_8O.
— -pentanone, Bildg. a. Cyclohexanonen, Wallach **414**, 296ff.
— -pentene, opt. Verh., v. Auwers **415**, 110.

Cymol, $C_{10}H_{14}$.

D.

Diacet-essigsäure, $C_6H_8O_4$.
— -oxyphenylensulfonylid, $C_{20}H_{16}O_{14}S_2$.

Diamine, Einw. v. o- u. peri- — auf γ-Lactone, Bistrzycki-Schmutz **415**, 1ff.; Einw. arom. — a. Anilidochinone, H. u. W. Suida **416**, 130, 132, 141, 149 usw.

Diamino-diphenylmethan, $C_{13}H_{14}N_2$.
— -indigo, $C_{16}H_{12}O_2N_4$.
— -naphthsultam, $C_{10}H_9O_2N_3S$.

Dianilidochinone, s. Anilidochinone.

Diäthyl-aminopseudoharnsäure, $C_9H_{15}O_4N_5$.
— -benz-hydrinden, $C_{13}H_{18}$.
— - — -indandion, $C_{13}H_{14}O_2$.
— -diäthyldiäthyltrihydrindendion, $C_{27}H_{38}O_2$.
— -dimethyl-acetylbenzhydrinden, $C_{17}H_{24}O$.
— - — -allantoin, $C_{10}H_{18}O_3N_4$.
— - — -benzindandiondicarbonsäure, $C_{17}H_{18}O_6$.
— - — -harnsäure, $C_{11}H_{16}O_3N_4$.
— - - - - — -glykoldimethyläther, $C_{13}H_{22}O_5N_4$.
— -indandion, höhere — -Kond.-Prodd. d. p-Xylols, Freund-Fleischer-Gofferjé **414**, 12ff., desgl. d. Benzols 26ff.

Dibenzoylenpyrazintetrahydrid, $C_{18}H_{12}O_2N_2$.

Dibenzoyl-isomethylphenylhydrazidoindigo, $C_{44}H_{34}O_4N_6$.
— -phenylhydrazidoindigo, $C_{42}H_{30}O_4N_6$.

Di-(benzylphenylamino)-benzochinon, $C_{32}H_{26}O_2N_2$.

Dibrom-chlorbenzolsulfosäure. $C_6H_3O_3ClBr_2S$.
— -cyclohexanon, $C_6H_8OBr_2$.
— -ketone, Verh. hexacycl. — gegen Kali, Wallach **414**, 271, 274ff., Umw. ders. in α-Oxycyclopentancarbonsäuren 296ff.
— -menthanon, $C_{10}H_{16}OBr_2$.
— -menthon, $C_{10}H_{16}OBr_2$.
— -methyl-adipinsäure, $C_7H_{10}O_4Br_2$.
— - — -cyclohexanon, $C_7H_{10}OBr_2$.
— - — -isopropylcyclohexanon, $C_{10}H_{16}OBr_2$.
— -phenolsulfosäure, $C_6H_4O_4Br_2S$.
— -quecksilberdithienyl, $C_8H_4Br_2S_2Hg$.
— -tetrahydro-carvon, $C_{10}H_{16}OBr_2$.
— - — -eucarvon, $C_{10}H_{16}OBr_2$.
— -trimethylcyclohexanon, $C_9H_{14}OBr_2$.

Dichlor-benzal-inden, $C_{16}H_{10}Cl_2$.
— - — -oxydichlorbenzylinden, $C_{23}H_{14}OCl_4$.
— -benzochinonanilinosulfosäure, $C_{12}H_7O_5NCl_2S$.
— -benzyl-benzalinden, $C_{23}H_{16}Cl_2$.
— - — -chlorbenzalinden, $C_{23}H_{15}Cl_3$.
— - — -inden, $C_{16}H_{12}Cl_2$.
— -chinon, $C_6H_2O_2Cl_2$.
— -dinitro-diphenyl-disulfid, $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2S_2$.
— - - - - — -disulfoxyd, $C_{12}H_6O_6N_2Cl_2S_2$.
— - - - - — -schwefelimin, $C_{12}H_7O_4N_3Cl_2S_2$.
— -methyl-anilin, $C_7H_7NCl_2$.
— - — -dianilidochinon, $C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_4$.

Di-(chlorphenylamino)-benzochinon, $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$.

Dichlorquecksilberdithienyl, $C_8H_4Cl_2S_2Hg$.

Di-(ψ-cumylamino)-benzochinon, $C_{24}H_{26}O_2N_2$.

Digitized by Google

Dicyclo-isopropyl-penteniso-propylpentanon, $C_{16}H_{26}O$.
— - — -pentyl-isopropyl-pentanol, $C_{16}H_{30}O$.
— - - - - - - - -pentanon, $C_{16}H_{28}O$.
Diene, opt. Verh. acycl. u. cycl. —, v. Auwers **415**, 123.
Difurfuralindan, $C_{19}H_{14}O_2$.
Dihydro-carvenolid, $C_{10}H_{16}O_2$.
— -carvenolsäure, $C_{10}H_{18}O_3$.
— -carvondibromid, $C_{10}H_{16}OBr_2$.
— -eucarvon, $C_{10}H_{16}O$.
— -fencholenalkohol, $C_{10}H_{20}O$.
— -isophoron, $C_9H_{16}O$.
— -isoprendicarbonsäure, $C_7H_{10}O_4$.
— -pinolhydrat, $C_{10}H_{20}O_2$.
— -pulegensäure, $C_{10}H_{18}O_2$.
Dijodquecksilberdithienyl, $C_8H_4J_2S_2Hg$.
Diketone, opt. akt., Rupe-Wild **414**, 111ff.
Dimethoxybenzophenon, $C_{15}H_{14}O_3$.
Dimethyl-acetyl-aceton, $C_7H_{12}O_2$.
— - — -benzol, $C_{10}H_{12}O$.
— -allantoin, $C_6H_{10}O_3N_4$.
— -amino-methylcyclohexan, $C_9H_{19}N$.
— - — -pseudoharnsäure, $C_7H_{11}O_4N_5$.
— -äthoxy-isoharnsäure, $C_9H_{12}O_4N_4$.
— - — -pseudoharnsäure, $C_9H_{14}O_5N_4$.
— -äthyl-acetylbenzol, $C_{12}H_{16}O$.
— - — -allantoin, $C_8H_{14}O_3N_4$.
— - — -benzol, $C_{10}H_{14}$.
— - — -kaffolid, $C_9H_{11}O_5N_3$.
— - — -spirodihydantoin, $C_9H_{12}O_4N_4$.
— -benzhydrylbenzofulven, $C_{25}H_{22}$.
— -benzofulven, $C_{12}H_{12}$.
— -benzoldicarbonsäure, $C_{10}H_{10}O_4$.
— -chlor-isoharnsäure, $C_7H_7O_3N_4Cl$.
— - — -pseudoharnsäure, $C_7H_9O_4N_4Cl$.
— -cumaran, $C_{10}H_{12}O$.
— -cumarmethyläthersäure, $C_{12}H_{14}O_3$.
Dimethyl-cyclo-hexan-essigsäure, $C_{10}H_{18}O_2$.
— - - - - - - -nitril, $C_{10}H_{17}N$.
— - - - - -on, $C_8H_{14}O$.
— - — -pentanon, $C_7H_{12}O$.
— -dekadien, $C_{12}H_{22}$.
— -diäthyl-alloxantin, $C_{14}H_{18}O_3N_4$.
— - — -benzhydrindendiäthylacetylcarbonsäure, $C_{22}H_{32}O_3$.
— - — -benzol, $C_{12}H_{18}$.
— - — -diäthyl-benzdihydrinden, $C_{22}H_{34}$.
— - - - - - - -dion, $C_{22}H_{30}O_2$.
— - — -spirodihydantoin, $C_{11}H_{16}O_4N_4$.
— -harnsäure, $C_7H_8O_3N_4$.
— - — -glykol, $C_7H_{10}O_5N_4$.
— - - - - -äthylhalbäther, $C_9H_{14}O_5N_4$.
— - - - - -diäthyläther, $C_{11}H_{18}O_5N_4$.
— - - - - -dimethyläther, $C_9H_{14}O_5N_4$.
— - - - - -methylhalbäther, $C_8H_{12}O_5N_4$.
— -hydantoyläthylamid, $C_8H_{13}O_3N_3$.
— -hydrindon, $C_{11}H_{12}O$.
— -kaffolid, $C_7H_7O_5N_3$.
— -methoxy-isoharnsäure, $C_8H_{10}O_4N_4$.
— - — -pseudoharnsäure, $C_8H_{12}O_5N_4$.
— - — -styrol, $C_{11}H_{14}O$.
— - — -zimtsäure, $C_{12}H_{14}O_3$.
— -oxy-äthoxydihydroharnsäure, $C_9H_{14}O_5N_4$.
— - — -cyclopentancarbonsäure, $C_8H_{14}O_3$.
— - — -hydantoyläthylamid, $C_8H_{13}O_4N_3$.
— - — -methoxydihydroharnsäure, $C_8H_{12}O_5N_4$.
— - — -styrol, $C_{10}H_{12}O$.
Di-(methylphenylamino)-benzochinon, $C_{20}H_{18}O_2N_2$.
Dimethyl-phenyloctadien, $C_{16}H_{22}$.
— -propoxypseudoharnsäure, $C_{10}H_{16}O_5N_4$.
— -pseudoharnsäure, $C_7H_{10}O_4N_4$.
— -pyrogallolallyläther, $C_{11}H_{14}O_3$.
— -spirodihydantoin, $C_7H_8O_4N_4$.
Di-(methyltoluylamino)-benzochinon, $C_{22}H_{22}O_2N_2$.

Digitized by Google

Dimethyl-undekatrien, $C_{13}H_{22}$.
— -uramil, $C_6H_9O_3N_3$.
— -zimtsäure, $C_{11}H_{12}O_2$.
Di-(nitranilido)-benzochinon, $C_{18}H_{12}O_6N_4$.
Dinitronaphthsultam, $C_{10}H_5O_6N_3S$.
Dioxy-äthylisopropylcyclohexan, $C_{11}H_{22}O_2$.
— -fencholan, $C_{10}H_{20}O_2$.
— -isopropylbenzol, $C_9H_{12}O_2$.
— -methyläthylcyclohexan, $C_9H_{18}O_2$.
Di-(oxymethylphenylamino)-benzochinon, $C_{20}H_{18}O_4N_2$.
Dioxy-phenylbenzylenbenzimidazol, $C_{26}H_{18}O_2N_2$.
— -weinsäure, $C_4H_6O_8$.
Diphenyl-acetyl-methoxypyrrol, $C_{19}H_{17}O_2N$.
— - — -methylpyrrolon, $C_{19}H_{17}O_2N$.
— - — -oxypyrrol, $C_{18}H_{15}O_2N$.
— -äthylpyrrolon, $C_{18}H_{17}ON$.
— -benzofulven, $C_{22}H_{16}$.
— -benzylbenzofulven, $C_{29}H_{22}$.
— -camphomethan, $C_{23}H_{26}O$.
— -cinnamoylmethoxypyrrol, $C_{26}H_{21}O_2N$.
— -dimethylindandioncarbonsäure, $C_{18}H_{14}O_4$.
— -inden, $C_{21}H_{16}$.
— -isobutylbenzofulven, $C_{26}H_{24}$.
— -isopropylbenzofulven, $C_{25}H_{22}$.
— -methylbenzofulven, $C_{23}H_{18}$.
— -methylencampher, $C_{23}H_{24}O$.
— -methylpyrrolon, $C_{17}H_{15}ON$.
— -sulfit, $C_{12}H_{10}O_3S$.
Dispersion, s. Spektrochemie.
Dithienylchlorarsin, $C_8H_6ClS_2As$.
Di-(toluylamino)-benzochinon, $C_{20}H_{18}O_2N_2$.
Di-(xylylamino)-benzochinon, $C_{22}H_{22}O_2N_2$.
Drehungsvermögen, Einfluß der Konstit. a. d. — opt.-akt. Substanzen: Abs.-Spektr. einig. Verbb. m. „relativ anomaler Rotationsdispersion", Rupe-Silberstrom **414**, 99ff. Ketone u. Diketone mit opt.-akt. Amyl, Rupe-Wild 414, 111ff.

E.

Eisenchlorid, als Reagens auf Enole, Wislicenus **413**, 226.
Elemicin, $C_{12}H_{16}O_3$.
Emodinol, $C_{15}H_{12}O_4$.
— -methyläther, $C_{16}H_{14}O_4$.
Enole, Nachweis durch $FeCl_3$, Wislicenus **413**, 226; s. a. Tautomerie.
Epichlorhydrin, C_3H_5OCl.
Eucarvon, $C_{10}H_{14}O$.

F.

Fluoren, $C_{13}H_{10}$.
— -dimethyl-hydrinden, $C_{18}H_{18}$.
— - — -indandion, $C_{18}H_{14}O_2$.
Fluorenondimethylindandion, $C_{18}H_{12}O_3$.
Fluoresceine, Konstit., Kehrmann **414**, 165ff.
Formyl-phenyl-essigsäure, $C_9H_8O_3$.
— - - - - -methylester, $C_{10}H_{10}O_3$.
Fulven, Abkömml. des —s: aus Inden mit Ketonen, Thiele-Merck **415**, 257ff. (s. a. Benzofulvene).
Furfural-anisalindan, $C_{22}H_{18}O_2$.
— -anisylinden, $C_{22}H_{18}O_2$.
— -benzalindan, $C_{21}H_{16}O$.
— -benzhydrylinden, $C_{27}H_{20}O$.
— -benzylinden, $C_{21}H_{16}O$.
— -furfurylinden, $C_{19}H_{14}O_2$.
— -inden, $C_{14}H_{10}O$.
— -oxyfurfurylinden, $C_{19}H_{14}O_3$.
Furfuryl-anisalinden, $C_{22}H_{18}O_2$.
— -benzalinden, $C_{21}H_{16}O$.
— -inden, $C_{14}H_{12}O$.
Furyl-anisylbenzofulven, $C_{22}H_{18}O_2$.
— -benzhydrylbenzofulven, $C_{27}H_{20}O$.
— -benzofulven, $C_{14}H_{10}O$.
— -benzylbenzofulven, $C_{21}H_{16}O$.
— -furfurylbenzofulven, $C_{19}H_{14}O_2$.
— -methylbenzofulven, $C_{15}H_{12}O$.

G.

Geruch, Unterschied zwischen n- u. i-Propylverbb., Wallach **414**, 212.

Digitized by Google

Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$.
Glucosid, mit $HgCl_2$ fällbares — aus Meerrettich, Willstätter-Stoll **416**, 34, 37, 58.
Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$.
Glykole, Umlag. b. d. Red. unges. — mit Pd-H_2, Wallach **414**, 198.
Glykolsäure, $C_2H_4O_3$.
Glykosin, $C_6H_6N_4$.

H.

Harnsäure, $C_5H_4O_3N_4$.
— -glykol, $C_5H_6O_5N_4$.
— - — -äther, Umlag. b. d. Verseifung z. d. Glykolhalbäthern, Biltz **413**, 126, 140.
— - — -dimethyläther, $C_7H_{10}O_5N_4$.
— - — -methylhalbäther, $C_6H_8O_5N_4$.
Hexaäthyltrihydrindendion, $C_{27}H_{38}O_2$.
Homo-terpineol, $C_{11}H_{20}O$.
Hydrindon, C_9H_8O.
Hydrocumarilsäure, $C_9H_8O_3$.

I.

Indandione, Synthese von —n, Freund-Fleischer **414**, 1ff.: Neue Darst.-Meth. d. Benzolpentacarbonsäure 1ff.; höhere Indandion-Kond.-Prodd. d. p-Xylols 12ff.; höhere Diäthylindandion-Kond.-Prodd. des Benzols 26ff.; neue Darst.-Meth. d. Pyromellitsäure 37ff.; Indandione a. Dimethylmalonylchlorid u. Fluoren 44ff.
Inden, C_9H_8.
Indene, opt. Verh., v. Auwers **415**, 115; Kond. v. — u. substit. —en mit Ketonen, Thiele-Merck **415**, 257ff.; Kond. arylierter — mit Aldehyden, Bernthsen **415**, 274ff.; Oszillationstheorie, Wüest **415**, 300ff., Verlauf d. Kond. m. Aldehyden **303**.
Inden-carbonsäure, $C_{10}H_8O_2$.
Indenylmethylphenylmethan, $C_{17}H_{16}$.
Indigo, $C_{16}H_{10}O_2N_2$.
— -gruppe, am Stickstoff substit. Derivate d. —, Albert **416**, 240ff., 245ff., Tautomerie ders. 249ff.
— -N-imid, $C_{16}H_9O_2N_3$.
Indolgruppe, am Stickstoff substit. Derivate d. —, Albert **416**, 240ff., Tautomerie ders. 241ff.
Indone, Konstit., Kehrmann **414**, 137ff.
Induline, Konstit., Kehrmann **414**, 133ff.
Isäthionsäure, $C_2H_6O_4S$.
Isoapokaffein, $C_7H_7O_5N_3$.
Isobutyl-fluoren, $C_{17}H_{18}$.
— -inden, $C_{13}H_{16}$.
Isobutyrylfluoren, $C_{17}H_{16}O$.
Isoelemicin, $C_{12}H_{16}O_3$.
Isopren, C_5H_8.
— -dicarbonsäure, $C_7H_8O_4$.
— -lactonsäure, $C_7H_8O_4$.
Isopropenyl-kresol, $C_{10}H_{12}O$.
— -phenol, $C_9H_{10}O$.
— -phenoxyessigsäure, $C_{11}H_{12}O_3$.
Isopropyl-benzalinden, $C_{19}H_{18}$.
— -benzhydrylindan, $C_{25}H_{26}$.
— -benzyl-benzalinden, $C_{26}H_{24}$.
— - — -inden, $C_{19}H_{20}$.
— -cyclo-pentandion, $C_8H_{12}O_2$.
— - — -pentanon, $C_8H_{14}O$.
— - — - — -carbonsäure, $C_9H_{14}O_3$.
— - — -pentenessigsäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
— - — -pentenon, $C_8H_{12}O$.
— -inden, $C_{12}H_{14}$.

K.

Kaffein, $C_8H_{10}O_2N_4$.
Kaffolid, $C_5H_3O_5N_3$.
Keto-Enol, s. Tautomerie.
Ketone, opt. aktive, Rupe-Wild **414**, 111ff.; opt. Verh. mono- u. bicycl. —, v. Auwers **415**, 120, desgl. unges. —, 132; gefärbte Säureadd.-Produkte unges. —, Straus-Blankenhoren **415**,

Digitized by Google

232ff., „Ketonalkylchloride" (s. d. betr. Ketone) 233ff., 244, Bezieh. zwischen Alkylchloriden u. Säureadd.-Prodd., Konstit. 238ff.

Ketotetrahydronaphthalin, $C_{10}H_{10}O$.

Kresol-äthyläther, $C_9H_{12}O$.
— -disulfosäure, $C_7H_8O_7S_2$.
— -methyläther, $C_8H_{10}O$.
— -sulfosäure, $C_7H_8O_4S$.

Kresoxyessigsäure, $C_9H_{10}O_3$.

L.

γ-Lactone, Einw. auf o- u. peri-Diamine u. a. Äthylendiamin, **Bistrzycki-Schmutz 415, 1ff.**

Limonen, $C_{10}H_{16}$.

M.

Mannit, $C_6H_{14}O_6$.

Meerrettich, Peroxydase aus —, s. d.

Mellitsäure, $C_{12}H_6O_{12}$.

Mellophansäure, $C_{10}H_6O_6$.

Menthandiol, $C_{10}H_{20}O_2$.

Menthenol, $C_{10}H_{18}O$.

Menthol, $C_{10}H_{20}O$.

Menthon, $C_{10}H_{18}O$.

Mesitolmethyläther, $C_{10}H_{14}O$.

Methoxy-äthyltheobromin, $C_{10}H_{14}O_3N_4$.
— -cinnamylidenchloracetophenon, $C_{18}H_{15}O_2Cl$.
— -dihydrozimtsäure, $C_{10}H_{12}O_3$.
— -hydantoincarbonsäure, $C_5H_6O_5N_2$.
— -methylencampher, $C_{12}H_{18}O_2$.
— -phenyl-furfurylbenzofulven, $C_{22}H_{18}O_2$.
— - — -methylbenzofulven, $C_{18}H_{16}O$.
— -pseudoharnsäure, $C_6H_8O_5N_4$.
— -zimtsäure, $C_{10}H_{10}O_3$.

Methyl-acetoxystyrol, $C_{11}H_{12}O_2$.
— -acetyl-aceton, $C_6H_{10}O_2$.
— - — -harnstoff, $C_4H_8O_2N_2$.
— -allylcyclohexanon, $C_{10}H_{16}O$.
— -aminopseudoharnsäure, $C_6H_9O_4N_5$.

Methyl-anisalinden, $C_{18}H_{16}O$.
— -äthoxy-benzoesäure, $C_{10}H_{12}O_3$.
— - — -pseudoharnsäure, $C_8H_{12}O_5N_4$.
— -äthyl-alloxan, $C_7H_8O_4N_2$.
— - — -benzhydrylbenzofulven, $C_{26}H_{24}$.
— - — -benzofulven, $C_{13}H_{14}$.
— - — -benzol, C_9H_{12}.
— - — -hydantoylmethylamid, $C_8H_{13}O_3N_3$.
— - — -kaffolid, $C_8H_9O_5N_3$.
— - — -oxyhydantoylmethylamid, $C_8H_{13}O_4N_3$.
— - — -violursäure, $C_7H_9O_4N_3$.
— -benzalinden, $C_{17}H_{14}$.
— -benzhydrylinden, $C_{33}H_{20}$.
— -benzofulven, $C_{11}H_{10}$.
— -benzoylaceton, $C_{11}H_{12}O_2$.
— -benzyl-benzalinden, $C_{24}H_{20}$.
— - — -chlorbenzalinden, $C_{24}H_{19}Cl$.
— - — -inden, $C_{17}H_{16}$.
— -brom-cumaran, C_9H_9OBr.
— - — -dihydrozimtsäure, $C_{10}H_{11}O_2Br$.
— -chlorpseudoharnsäure, $C_6H_7O_4N_4Cl$.
— -chroman, $C_{10}H_{12}O$.
— -crotonlactonessigsäure, $C_7H_8O_4$.
— -cumaran, $C_9H_{10}O$.
— - — -carbonsäure, $C_{10}H_{10}O_3$.
— -cumarketonmethyläther, $C_{11}H_{12}O_2$.
— -cyclo-hexanon, $C_7H_{12}O$.
— - — -hexenpropan, $C_{10}H_{18}$.
— - — -pentanon, $C_6H_{10}O$.
— -dihydronaphthalin, $C_{11}H_{12}$.
— -harnsäure, $C_6H_6O_3N_4$.
— - — -glykol, $C_6H_8O_5N_4$.
— - — - — -äthylhalbäther, $C_8H_{12}O_5N_4$.
— - — - — -diäthyläther, $C_{10}H_{16}O_5N_4$.
— - — - — -dimethyläther, $C_8H_{12}O_5N_4$.
— - — - — -methylhalbäther, $C_7H_{10}O_5N_4$.
— -hydrindon, $C_{10}H_{10}O$.
— -hydromuconsäure, $C_7H_{10}O_4$.
— -indencarbonsäure, $C_{11}H_{10}O_2$.
— -isobutylbenzol, $C_{11}H_{16}$.
— -isopropyl-cyclo-hexanon, $C_{10}H_{18}O$.

Digitized by Google

Methyl-isopropyl-cyclo-pentadien, C_9H_{14}.
— — — — — -pentanon, $C_9H_{16}O$.
— — — -oxycyclopentancarbonsäure, $C_{10}H_{18}O_3$.
— -methoxy-methylzimtsäure, $C_{12}H_{14}O_3$.
— — — -pseudoharnsäure, $C_7H_{10}O_5N_4$.
— — — -styrol, $C_{10}H_{12}O$.
— — — -zimtsäure, $C_{11}H_{12}O_3$.
— -muconsäure, $C_7H_8O_4$.
— -nitrouracil, $C_5H_5O_4N_3$.
— -oxy-äthoxydihydroharnsäure, $C_8H_{12}O_5N_4$.
— — — -äthylcyclohexen, $C_9H_{16}O$.
— — — -cyclopentancarbonsäure, $C_7H_{12}O_3$.
— — — -hydantoyläthylamid, $C_7H_{11}O_4N_3$.
— — — -methoxydihydroharnsäure, $C_7H_{10}O_5N_4$.
— — — -styrol, $C_9H_{10}O$.
— -phenyl-amino-azobenzol-aminobenzochinon, $C_{25}H_{20}O_2N_4$.
— — — — — -benzochinon, $C_{13}H_{11}O_2N$.
— — — — — -benzoesäureamino-benzochinon, $C_{20}H_{16}O_4N_2$.
— — — — — -bromphenylamino-benzochinon, $C_{19}H_{15}O_2N_2Br$.
— — — — — -chlor-benzochinon, $C_{13}H_{10}O_2NCl$.
— — — — — — — -phenylamino-benzochinon, $C_{19}H_{15}O_2N_2Cl$.
— — — — — -naphthylamino-benzochinon, $C_{23}H_{18}O_2N_2$.
— — — — — -oxyphenylamino-benzochinon, $C_{19}H_{16}O_3N_2$.
— — — — — -phenyl-aminobenzo-chinon, $C_{19}H_{16}O_2N_2$.
— — — — — — — -sulfosäureamino-benzochinon, $C_{10}H_{16}O_5N_2S$.
— — — — — -toluchinon, $C_{14}H_{13}O_2N$.
— — — -benzimidazol, $C_{14}H_{12}N_2$.
— — — -benzofulven, $C_{17}H_{14}$.
— -phenylen-sulfonylid, $C_{14}H_{12}O_6S_2$.
— — — — — -disulfosäure, $C_{14}H_{12}O_{12}S_4$.
— -phenyl-hydrazidoindigo, $C_{30}H_{26}O_2N_6$.
— — — -vinyl-acetat, $C_{11}H_{12}O_2$.
— — — — — -alkohol, $C_9H_{10}O$.
Methyl-propionyl-cyclo-hexan, $C_{10}H_{18}O$.
— — — — — -hexen, $C_{10}H_{16}O$.
— -propyl-cyclo-hexanon, $C_{10}H_{18}O$.
— — — — — -hexen, $C_{10}H_{18}$.
— — — — — — — -on, $C_{10}H_{16}O$.
— -pseudoharnsäure, $C_6H_8O_4N_4$.
— -styrol, C_9H_{10}.
— -styroxyessigsäure, $C_{11}H_{12}O_3$.
— -tetrahydronaphthol, $C_{11}H_{14}O$.
— -toluylaminobenzochinon, $C_{14}H_{13}O_2N$.
— -trimethylenbenzimidazol, $C_{11}H_{12}N_2$.
— -uracil, $C_5H_6O_2N_2$.
— -uramil, $C_5H_7O_3N_3$.
— -zimtsäure, $C_{10}H_{10}O_2$.
Milchsäure, $C_3H_6O_3$.
Monoanilidochinone, s. Anilinochinone.
Myrtenol, $C_{10}H_{16}O$.

N.

Naphthoesäuresulfinid, $C_{11}H_7O_3NS$.
Naphtholsulfosäure, $C_{10}H_8O_4S$.
Naphthsultam, $C_{10}H_7O_2NS$.
Naphthyl-amine, Einw. a. Chinone, H. u. W. Suida **416**, 135.
— -aminophenylaminobenzochinon, $C_{22}H_{16}O_2N_2$.
Naphthylen-diamin, $C_{10}H_{10}N_2$.
— -sulfonylid, $C_{20}H_{12}O_6S_2$.
— -sulfonylidhexasulfosäure, $C_{20}H_{12}O_{24}S_8$.
Naphthyl-quecksilber-chlorid, $C_{10}H_7ClHg$.
— — — -jodid, $C_{10}H_7JHg$.
Niranilidobenzochinon, $C_{12}H_8O_4N_2$.
Nitro-acetothienon, $C_6H_5O_3NS$.
— -kresol, $C_7H_7O_3N$.
— -phthalanil, $C_{14}H_8O_4N_2$.
— — — -säure, $C_{14}H_{10}O_5N_2$.
Nitrosochlorid-Add.-Prodd., Verh. gegen HCl-abspalt. Mittel, Wallach **414**, 257ff.
Nitro-succinanil, $C_{10}H_8O_4N_2$.
— — — -säure, $C_{10}H_{10}O_5N_2$.
Normalmenthon, $C_{10}H_{18}O$.

Digitized by Google

O.

Olefine, opt. Verh., v. Auwers **415**, 109.

Orthoschwefligsäure, aromatische Derivate, Richter **416**, 291ff.

Oxy-aminodihydroharnsäure, $C_5H_7O_4N_5$.
— -äthylphenol, $C_8H_{10}O_2$.
— -benzhydryl-äthoxybenzimidazol, $C_{22}H_{20}O_2N_2$.
— - - -benzimidazol, $C_{20}H_{16}ON_2$.
— - - -naphthimidazol, $C_{24}H_{18}ON_2$.
— - - -perimidin, $C_{24}H_{18}ON_2$.
— -cyclopentancarbonsäure, $C_6H_{10}O_3$.
— -dihydrozimtalkohol, $C_9H_{12}O_2$.
— -dimethoxyallylbenzol, $C_{11}H_{14}O_3$.
— -dimethylphenylchinolin, $C_{17}H_{15}ON$.
— -diphenyl-acetyläthylendiamin, $C_{16}H_{18}O_2N_2$.
— - - -essigsäurelacton, $C_{14}H_{10}O_2$.
— -hämoglobin, peroxydat. Wirkung, Willstätter-Stoll **416**, 62.
— -hydantoylamid, $C_4H_5O_4N_3$.
— -isopropyl-cyclopentylessigsäure, $C_{10}H_{18}O_3$.
— - - -dimethylbenzofulven, $C_{15}H_{18}O$.
— - - -phenol, $C_9H_{12}O_2$.
— -menthenon, $C_{10}H_{16}O_2$.
— -methoxydihydroharnsäure, $C_6H_8O_5N_4$.
— -methyl-acetylcyclohexan, $C_9H_{16}O_2$.
— - - -äthylcyclohexan, $C_9H_{18}O$.
— -methylen- s. a. Formyl-.
— - - -acetessigsäure, $C_5H_6O_4$.
— - - -campher, $C_{11}H_{16}O_2$.
— - - -cyclohexanon, $C_7H_{10}O_2$.
— - - -diäthylketon, $C_6H_{10}O_2$.
— - - -essigsäure, $C_3H_4O_3$.
— - - -hydrozimtsäure, $C_{10}H_{10}O_3$.
— - - -malonsäure, $C_4H_4O_5$.
— - - -menthon, $C_{11}H_{18}O_2$.
— - - -pinakolin, $C_7H_{12}O_2$.
— - - -propionsäure, $C_4H_6O_3$.
— - - -verbb., spektrochemisches Verh., v. Auwers **415**, 175, desgl. bei Äthern u. Acetaten ders. 179, 182, Darst. d. Acetate 211.

Oxy-methylphenylaminobenzochinon, $C_{13}H_{11}O_3N$.
— -phenylessigsäurelacton, $C_8H_6O_2$.
— -propylphenol, $C_9H_{12}O_2$.
— -pseudoharnsäure, $C_5H_6O_5N_4$.
— -styrol, C_8H_8O.
— -styrole u. Äther ders., Darst., spektrochem. Verh., v. Auwers **413**, 281ff.
— -styrolmethyläther, $C_9H_{10}O$.
— -tetrahydro-carvon, $C_{10}H_{18}O_2$.
— - - -eucarvon, $C_{10}H_{18}O_2$.
— -thio-benzoyl-oxindol, $C_{15}H_{11}O_3NS$.
— - - - - - -phenylhydrazonhydrat, $C_{21}H_{19}O_3N_3S$.
— - - -oxindol, $C_8H_7O_2NS$.

P.

Parabansäure, $C_3H_2O_3N_2$.

Peroxydase (aus Meerrettich), Willstätter-Stoll **416**, 21ff., Isolierung u. Reinigung 24ff., 33, Bestimmung d. — -Wirkung 38ff., 43, „Purpurogallinzahl" 45, Bestimmung d. — in Pflanzenteilen 47, Altern d. — -Lösung 51; Beschreibung d. — 52ff., Zus.-Setzg. 56, Fe-Gehalt 60; Nebenprodukt: mit $HgCl_2$ fällbares N-haltiges Glucosid 34, 37, 58.

Phenol-äther, opt. Verh., v. Auwers **415**, 103, 106.
— -phthalein, $C_{20}H_{14}O_4$.
— -sulfosäure, $C_6H_6O_4S$.
— -sulfosäuren, Einw. v. Phosphorchloriden, Anschütz-Molineus **415**, 51ff.

Phenyl-amino-benzochinon, $C_{12}H_9O_2N$.
— - - -pseudoharnsäure, $C_{11}H_{11}O_4N_5$.
— -äthyl-maleinsäure-anhydrid, $C_{12}H_{10}O_3$.
— - - - - -phenylimid, $C_{18}H_{15}O_2N$.
— -benzhydrylbenzofulven, $C_{29}H_{22}$.

Phenylen-diamin, $C_6H_8N_2$.

Digitized by Google

Phenylen-succinamid, $C_{10}H_{10}O_2N_2$.
— -sulfonylid, $C_{12}H_8O_6S_2$.

Phenyl-furfurylbenzofulven, $C_{21}H_{16}O$.
— -hydrazidoindigo, $C_{28}H_{22}O_2N_6$.
— -methylbenzofulven, $C_{17}H_{14}$.
— -methylencampher, $C_{17}H_{20}O$.
— -methyl-glycidsäure, $C_{10}H_{10}O_3$.
— - — -maleinsäure-anhydrid, $C_{11}H_8O_3$.
— - — - — -phenylimid, $C_{17}H_{13}O_2N$.
— - — -methan-acetessigsäure, $C_{12}H_{14}O_3$.
— - — - — - — -menthylester, $C_{22}H_{32}O_3$.
— - — - — -aceton, $C_{11}H_{14}O$.
— -thienylketon, $C_{11}H_8OS$.
— -quecksilber-chlorid, C_6H_5ClHg.
— - — -jodid, C_6H_5JHg.

Phosphor-chloride, Einw. auf Phenolsulfosäuren, Anschütz-Molineus **415**, 51ff.
— -pentoxyd, Einw. a. Thiophen u. Säurechloride (oder -anhydride), Steinkopf **413**, 343.

Phthalid, $C_8H_6O_2$.

Phthaloperin, $C_{18}H_{12}N_2$.

Phthalsäuresulfimid, $C_8H_5O_5NS$.

Physikal. Eigensch., Wirkung der Ringschließung, s. d.

Pinolhydrat, $C_{10}H_{18}O_2$.

Polarität d. Addenden an unges. Verbb., Pauly-Will **416**, 5.

Propenyl-kresol, $C_{10}H_{12}O$.
— - — -methyläther, $C_{11}H_{14}O$.
— -phenol, $C_9H_{10}O$.
— - — -methyläther, $C_{10}H_{12}O$.

Propionylenbenzimidazol, $C_{10}H_8ON_2$.

Propylenglykol, $C_3H_8O_2$.

Propylphenylketon, $C_{10}H_{12}O$.

Pseudoharnsäure, $C_5H_6O_4N_4$.

Pulegensäure, $C_{10}H_{16}O_2$.

Purpurogallinzahl, s. Peroxydase.

Pyromellitsäure, $C_{10}H_6O_8$.

Pyronine, Konstit., Kehrmann **414**, 169ff.

Q.

Quecksilber-Thiophenverbb. (s. b. Thiophen), Steinkopf **413**, 310ff., Vgl. m. d. — -Benzolverbb. 314.
— -bromid-bromthiophen, $C_4H_2Br_2SHg$.
— - — -chlorthiophen, $C_4H_2ClBrSHg$.
— - — -jodthiophen, $C_4H_2BrJSHg$.
— - — -thiophen, C_4H_3BrSHg.
— -chlorid-thiophen, C_4H_3ClSHg.
— - — -thiophencarbonsäure, $C_5H_3O_2ClSHg$.
— -diaryle, Einw. v. $HgCl_2$. Steinkopf **413**, 313.
— -dinaphthyl, $C_{20}H_{14}Hg$.
— -diphenyl, $C_{12}H_{10}Hg$.
— -dithienyl, $C_8H_6S_2Hg$.
— -jodid-bromthiophen, $C_4H_2BrJSHg$.
— - — -chlorthiophen, $C_4H_2ClJSHg$.
— - — -jodthiophen, $C_4H_2J_2SHg$.
— - — -thiophen, C_4H_3JSHg.
— - — -thioxen, C_6H_7JSHg.

R.

Refraktion, s. Spektrochemie.

Rhodamine, Konstit., Kehrmann **414**, 169ff.

Ringe, 7- und 8-gliedrige — aus o-Phenylendiamin u. Dicarbonsäuren, Meyer-Lüders **415**, 32ff.

Ringschließung, zur Theorie der —, Meyer-Lüders **415**, 29ff.; spektrochem. Wirkung, v. Auwers **415**, 98ff., Einfl. a. Dichte u. Siedep. 107, 108, 118; therm. Verh. 138.

Rosamine, Konstit., Kehrmann **414**, 167ff.

Rosinduline, Konstit., Kehrmann **414**, 134ff.

S.

Sacharin, $C_7H_5O_3NS$.
— -carbonsäure, $C_8H_5O_5NS$.

Digitized by Google

Safranine, Konstit., Kehrmann **414**, 134ff.
Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.
Silberoxyd, Oxyd. org. Verbb. durch —, Dreyer **416**, 203ff.
Sobrerol, $C_{10}H_{18}O_2$.
Spektrochemie, d. Benzolderivate: Zimtsäureester, Oxystyrole u. deren Äther, v. Auwers **413**, 253ff.; Abs.-Spektr. einiger Verbb. mit „relativ anomaler" Rotationsdispersion, Rupe-Silberstrom **414**, 99ff.; Wirkung der Ringschließung, v. Auwers **415**, 98ff.; Konstit.-Best. tautom. Verbb., v. Auwers **415**, 169ff., **204ff.**, spektr. Analyse v. Keto-Enolgemischen 185ff.; Atomrefraktion u. Atomdispersion des vierwertigen Bleies, abgeleitet a. d. gesätt. Bleitetraalkylen, Grüttner-Krause **415**, 338ff.
Spiro-dihydantoin, $C_5H_4O_4N_4$.
— -dihydantoine, a. Harnsäureglykolen, Biltz-Heyn-Bergius **413**, 77ff.
Styrol, C_8H_8.
Styrole, opt. Verh., v. Auwers **415**, 115.
Sulfamin-benzoesäure, $C_7H_7O_4NS$.
— -phthalsäure, $C_8H_7O_6NS$.
Sulfonylide, Anschütz **415**, 64ff.
Sulfo-phthalsäure, $C_8H_6O_7S$.
— -tanninsäure, $C_{12}H_{10}O_{11}S_2$.

T.

Tanacetophoron, $C_8H_{12}O$.
Tartronsäure, $C_3H_4O_5$.
Tautomerie, spektrochem. Unters. der Keto-Enol- —, v. Auwers **415**, 169ff., 204.
Terpene u. ätherische Öle, CXX, Wallach **414**, 195ff.; CXXI, **414**, 233ff.; CXXII, **414**, 257ff.; CXXIII, **414**, 271ff.; CXXIV, **414**, 296ff.; CXXV, **414**, 367ff.
Terpinendibromhydrat, $C_{10}H_{18}Br_2$.
Terpineol, $C_{10}H_{18}O$.
α-Terpineole, Überg. in Benzolhomologe, Wallach **414**, 209ff.
Tertiär-amyl-acetylphenolsulfosäure, $C_{13}H_{18}O_5S$.
— - — -phenolsulfosäure, $C_{11}H_{16}O_4S$.
— - — -phenylensulfonylid, $C_{22}H_{28}O_6S_2$.
— -butyl-acetylphenolsulfosäure. $C_{12}H_{16}O_5S$.
— - — -phenolsulfosäure, $C_{10}H_{14}O_4S$.
— - — -phenylensulfonylid, $C_{20}H_{24}O_6S_2$.
Tetra-äthyl-benzdihydrinden, $C_{20}H_{30}$.
— - - - - - -dion, $C_{20}H_{26}O_2$.
— -benzoylisophenylhydrazidoindigo, $C_{56}H_{38}O_6N_6$.
— -chlorketotetrahydronaphthsultam, $C_{16}H_3O_3NCl_4S$.
— -hydro-acetyl-toluol, $C_9H_{14}O$.
— - - - - - - - -dibromid, $C_9H_{14}OBr_2$.
— - — -carveol, $C_{10}H_{20}O$.
— - — -carvon, $C_{10}H_{18}O$.
— - — -eucarvon, $C_{10}H_{18}O$.
— - — -eucarvylamin, $C_{10}H_{21}ON$.
— -methyl-äthoxypseudoharnsäure, $C_{11}H_{18}O_5N_4$.
— - — -harnsäure, $C_9H_{12}O_3N_4$.
— - - - - -glykoldimethyläther, $C_{11}H_{18}O_5N_4$.
— - — -quecksilberdithienyl, $C_{12}H_{14}S_2Hg$.
— - — -spirodihydantoin, $C_9H_{12}O_4N_4$.
Theobromin, $C_7H_8O_2N_4$.
Theophyllin, $C_7H_8O_2N_4$.
Thermische Wirkung d. Ringschließung, v. Auwers **415**, 138.
Thiazimfarbstoffe, Konstit., Kehrmann **414**. 150ff.
Thiazinderivate aus Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid, Zincke-Baeumer **416**, 92, 108.
Thienyl-dichlorarsin, $C_4H_3Cl_2SAs$.
— -ketone, Darst., Steinkopf **413**, 343ff.
Thioninfarbstoffe, Konstit., Kehrmann **414**, 151ff.
Thiophen, Quecksilber- u. Arsen- — -verbb., Steinkopf **413**,

Digitized by Google

310ff., Einw. v. JNa auf d. — -quecksilberhalogenide 311, v. Hg-Halogeniden a. d. Hg-Dithienylverbb. 313; Einw. v. $AsCl_3$ a. d. Hg- — -Verbb. 317.
Thiopyronine, Konstit., Kehrmann 414, 176.
Thujaketosäure, $C_{10}H_{16}O_3$.
Thymol, $C_{10}H_{14}O$.
Triäthylallylblei, $C_9H_{20}Pb$.
Trichlor-acrylosulfaminbenzoesäure, $C_{10}H_6O_5NCl_3S$.
— -milchsäure, $C_3H_3O_3Cl_3$.
— - — -nitril, $C_3H_2ONCl_3$.
Triene, opt. Verh. acycl. u. cycl. —, v. Auwers 415, 129.
Trimethoxy-allylbenzol, $C_{12}H_{16}O_3$.
— -propenylbenzol, $C_{12}H_{16}O_3$.
Trimethyl-äthylspirodihydantoin, $C_{10}H_{14}O_4N_4$.
— -cyclo-hexanon, $C_9H_{16}O$.
— - — -pentanon, $C_8H_{14}O$.
— -harnsäure, $C_8H_{10}O_3N_4$.
— - — -glykol, $C_8H_{12}O_5N_4$.
— - — - — -äthylhalbäther, $C_{10}H_{16}O_5N_4$.
— - — - — -dimethyläther, $C_{10}H_{16}O_5N_4$.
— - — - — -methylhalbäther, $C_9H_{14}O_5N_4$.
— -methoxy-pseudoharnsäure, $C_9H_{14}O_5N_4$.
— - — -styrol, $C_{12}H_{16}O$.
— -oxy-äthoxydihydroharnsäure, $C_{10}H_{16}O_5N_4$.
— - — -cyclopentancarbonsäure, $C_9H_{16}O_3$.
— - — -dihydroharnsäure, $C_8H_{12}O_4N_4$.
— - — -methoxydihydroharnsäure, $C_9H_{14}O_5N_4$.
— - — -styrol, $C_{11}H_{14}O$.
— -pseudoharnsäure, $C_8H_{12}O_4N_4$.
— -zimtsäure, $C_{12}H_{14}O_2$.
Triphenyl-orthoschwefligsäure, $C_{18}H_{16}O_2S$.
Triphenyl-propen, $C_{21}H_{18}$.
Trithienylarsin, $C_{12}H_9S_3As$.
Trithymylorthoschwefligsäure, $C_{30}H_{40}O_4S$.
Tritolylorthoschwefligsäure, $C_{21}H_{22}O_4S$.
Toluchinon, $C_7H_6O_2$.
Toluylaminobenzochinon, $C_{13}H_{11}O_2N$.
Tolyl-quecksilber-chlorid, C_7H_7ClHg.
— - — -jodid, C_7H_7JHg.
— -thienylketon, $C_{12}H_{10}OS$.

U.

Ungesättigte Verbb., Add.-Vermög., Polarität d. Addenden, Pauly-Will 416, 5.
Uroxansäure, $C_5H_8O_6N_4$.

V.

Valerolacton, $C_5H_8O_2$.

W.

Weinsäure, $C_4H_6O_6$.

X.

Xanthoniumverbb., Konstit., Kehrmann 414, 165ff.,
Xylenol-äthyläther, $C_{10}H_{14}O$.
— -methyläther, $C_9H_{12}O$.
Xylylaminobenzochinon, $C_{14}H_{13}O_2N$.

Z.

Zimtsäure, $C_9H_8O_2$.
— -ester, Spektrochem. Verh. d — u. d. Methyl- u. Methoxyverbb., v. Auwers 413, 254ff. stereoisom. — 269.
Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Digitized by Google

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2O_2 Ameisensäure, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 215.

C_2-Gruppe.

$C_2H_2O_4$ Oxalsäure, Einw. v. Ag_2O, Dreyer **416**, 215.
C_2H_4O Äthylenoxyd, opt. Verh., v. Auwers **415**, 145.
$C_2H_4O_3$ Glykolsäure, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 220.
$C_2H_8N_2$ Äthylendiamin, Einw. a. γ-Lactone, Bistrzycki-Schmutz **415**, 6ff., 18, 26, 27.

2 III

$C_2H_6O_4S$ Isäthionsäure, Acetylverb. d. Chlorids, Anschütz **415**, 97.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_3$ Oxymethylenessigsäure, spektrochem. Verh. d. Acetoxyverb. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 219.
$C_3H_4O_5$ Tartronsäure, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 213; Darst., Kritik der Darst.-Verf. d. Lit., Schmelzp., Prüsse **416**, 233ff.
$C_3H_6O_3$ Milchsäure, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 219.
$C_3H_6O_4$ Glycerinsäure, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 221.
C_3H_8O Isopropylalkohol, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 225.
$C_3H_8O_2$ Propylenglykol, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 225.
$C_3H_8O_3$ Glycerin, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 222.

3 III

$C_3H_2O_3N_2$ Parabansäure, Darst. a. Harnsäure, Asche **416**, 226, „— -hydrat" nach Tollens **227**.
$C_3H_3O_3Cl_3$ Trichlormilchsäure, Darst., Kölln **416**, 232.
C_3H_5OCl Epichlorhydrin, opt. Verh., v. Auwers **415**, 146.

3 IV

$C_3H_2ONCl_3$ Trichlormilchsäurenitril, Darst., Verseifg., Kölln **416**, 231.

C_4-Gruppe.

$C_4H_4O_5$ Oxymethylenmalonsäure, spektrochem. Verh. d. Diäthylesters u. dess. Äthoxyverb., v. Auwers **415**, 222. 223.
$C_4H_6O_3$ Acetessigsäure, spektrochem. Verh. d. O-Acetylverb. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 228.

Digitized by Google

	Oxymethylen-propionsäure, spektrochem. Verh. d. Äthylesters u. dess. Acetoxyverb., v. Auwers **415**, 220.
$C_4H_6O_4$	i-Bernsteinsäure: s. o-Phenylen-i-succinamid $C_{10}H_{10}O_2N_2$; Reakt.-Fähigk. d. Methin-H-Atoms im — -Ester, Meyer-Lüders **415**, 34, 43ff.
$C_4H_6O_5$	Äpfelsäure, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 219.
$C_4H_6O_6$	Weinsäure, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 205.
$C_4H_6O_8$	Dioxyweinsäure, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 214.

4 III

$C_4H_2O_4N_2$	Alloxan, Darst. a. Harnsäure, Biltz-Heyn **413**, 60ff., — -monohydrat, Eig., kryst. Unters. 63, 65; Bldg. v. Alloxansre. 69.
$C_4H_4O_5N_2$	Alloxansäure = 5-Oxyhydantoin-5-carbonsäure. Harnstoff-Salz (aus Harnsäureglykol), Biltz-Heyn **413**, 53; Konstit., Biltz-Heyn-Bergius **413**, 68ff., Darst. a. Alloxan 69, Oxyd. 70, 76, Methyl- u. Äthylester u. Methoxymethylester 71, 72, Bldg. v. Spirodihydantoin 74.
$C_4H_5O_4N_3$	5-Oxyhydantoylamid, aus Kaffolid, Biltz-Heyn **413**, 58.
$C_4H_6O_3N_4$	Allantoin, aus Spirodihydantoin, Biltz-Heyn **413**, 12, 39.
$C_4H_8O_2N_2$	Methylacetylharnstoff, Darst. a. Acetamid, Odenwald **416**, 228.
$C_4H_8O_5S$	Acetisäthionsäure, Chlorid, Anschütz 415, 97.

4 IV

$C_4H_2Br_2SHg$	5-Quecksilberbromid-2-bromthiophen, Steinkopf **413**, 324.
$C_4H_2J_2SHg$	5-Quecksilberjodid-2-jodthiophen, Steinkopf **413**, 326.
C_4H_3ClSHg	2-Quecksilberchlorid-thiophen, a. Hg-Dithienyl, Steinkopf **413**, 320, Einw. v. $AsCl_3$ 333.
$C_4H_3Cl_2SAs$	Thienyldichlorarsin, Steinkopf **413**, 331.
C_4H_3BrSHg	2-Quecksilber-bromid-thiophen, a. Hg-Dithienyl, Steinkopf **413**, 321.
C_4H_3JSHg	2- — -jodid- —, desgl., Steinkopf **413**, 321.

4 V

$C_4H_2ClBrSHg$	5-Quecksilber-bromid-2-chlorthiophen, Steinkopf **413**, 323.
$C_4H_2ClJSHg$	5- — -jodid-2- —, Steinkopf **413**, 322.
$C_4H_2BrJSHg$	5- — -bromid-2-jodthiophen, Steinkopf **413**, 325. 5- — -jodid-2-bromthiophen, Steinkopf **413**, 323.

Digitized by Google

C_5-Gruppe.

C_5H_8 Cyclopenten, Darst., Eig., opt. Verh., v. Auwers **415**, 143.

Isopren, a. Dibrom-β-methyladipinsäure, Pauly-Will **416**, 19.

C_5H_{10} Penten-2, Darst., opt. Verh., v. Auwers **415**, 142.

5II

$C_5H_6O_4$ Acetoxymethylenessigsäure, spektrochem. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 219.

Oxymethylenacetessigsäure, spektrochem. Verh. d. Äthylesters u. dess. Äthoxyverb., v. Auwers **415**, 221, 222.

$C_5H_6O_5$ Acetylmalonsäure, spektrochem. Anal. d. Diäthylesters, v. Auwers **415**, 195.

C_5H_8O Cyclopentanon, a. Cyclohexanon, Wallach **414**, 309, 313.

$C_5H_8O_2$ Acetylaceton, spektrochem. Anal., v. Auwers **415**, 187, 223, O-Methyl- u. -Äthyläther 225.

Valerolacton, Einw. v. o-Phenylendiamin, Bistrzycki-Schmutz **415**, 14.

$C_5H_{10}O$ Cyclopentanol, Darst., opt. Verh., H_2O-Absp., v. Auwers **415**, 144.

$C_5H_{11}Br$ Amylbromid, Darst. v. akt. —, Rupe-Wild **414**, 116.

$C_5H_{11}J$ Amyljodid, akt., Rupe-Wild **414**, 116.

5III

$C_5H_3O_5N_3$ Kaffolid, Bildg. a. Harnsäure(-glykol), Biltz-Heyn **413**, 14, 15, 56, Ag-Salz u. Methylverb. 58, Umw. in Oxyhydantoylamid 58.

$C_5H_4O_3N_4$ Harnsäure, Abkömmlinge, Biltz **413**, 1ff., Biltz-Heyn **413**, 7ff., — -Glykoläther (s. d.) u. ihr Abbau 7, 16ff., Einw. v. Cl in CH_3OH 7, 16; Abkömml. d. Pseudoharnsäure 10ff., 23ff., Einw. v. Cl in Essigsre. 10, 23 (s. a. 61); 5-Aminopseudoharnsre. usw. 34ff.; Kaffolidabbau d. — 14, 53; Darst. v. Alloxan aus — 61; Umkryst. v. — u. Methyl- —n a. konz. H_2SO_4 66; Spirodihydantoine a. — -Glykolen, Biltz-Heyn-Bergius **413**, 77ff.; Einw. v. CH_3J + Alkali, Biltz-Heyn **413**, 87, 89, 101, Zus.-Setzg. d. Alkylierungsprodd. 104ff.; Lösl. 123.

$C_5H_4O_4N_4$ Spiro-5,5-dihydantoin, a. Aminopseudoharnsäure, Biltz-Heyn **413**, 11, 38, Abbau 12, 39, Aufspaltg. 41; a. Alloxansäure, Biltz-Heyn-Bergius **413**, 74, a. Harnsäureglykol 79, a. Alloxan 80, Di-Ag-Salz 81, Methylierg. 82.

$C_5H_5O_4N_3$ Methylnitrouracil, Darst., Biltz-Heyn **413**, 110.

$C_5H_6O_2N_2$ Methyluracil, Darst. u. Übf. in 3-Methylharnsäure, Biltz-Heyn **413**, 109ff.

Digitized by Google

$C_5H_6O_4N_4$ Pseudoharnsäure, Abkömmlinge, Biltz-Heyn **413**, 10ff., 23ff., Einw. v. Cl 25, Darst. a. Chlor- — u. a. Harnsre. 10, 26, a. Harnsäureglykoläther 18, Bildg. a. Oxy- — 32.

$C_5H_6O_5N_2$ 5-Methoxyhydantoin-5-carbonsäure, Methylester, a. Harnsreglykoldimethyläther, Biltz-Heyn **413**, 19, Red. 20; Methylester, aus Alloxansäure, Biltz-Heyn-Bergius **413**, 72.

$C_5H_6O_5N_4$ Harnsäureglykol (-Äther s. d.), Biltz-Heyn **413**, 31, Spaltg. dch. HCl 53, dch. KOH, Kaffolidabbau 15, 56; Umw. in Spirodihydantoin 79.
5-Oxypseudoharnsäure, Verh., Biltz-Heyn **413**, 10ff., Darst. 28, Umwandll. 30ff., Einw. v. NH_3 11, 34, 37, v. Aminen 42, 47ff.

$C_5H_7O_3N_3$ 7-Methyluramil, Biltz-Heyn **413**, 44, 46.

$C_5H_7O_4N_5$ 5-Aminopseudoharnsäure, Biltz-Heyn **413**, 11, 34, NH_4-Salz 35, Chlorhydrat, Red., Ringschluß 36.
4-Oxy-5-amino-4,5-dihydroharnsäure, Biltz-Heyn **413**, 11, 36, Einw. v. HCl 38.

$C_5H_8O_6N_4$ Uroxansäure, K-Salz, aus Spirodihydantoin, Biltz-Heyn **413**, 12, 41.

5 IV

$C_5H_5O_4N_4Cl$ 5-Chlorpseudoharnsäure, Verh., Biltz-Heyn **413**, 10, Darst. 23, Red. 26, Einw. v. CH_3OH, C_2H_5OH u. H_2O 27, 28.

5 V

$C_5H_3O_2ClSHg$ 2-Quecksilberchloridthiophen-5-carbonsäuren (2isom.), Steinkopf **413**, 319.

C_6-Gruppe.

C_6H_6 Benzol, opt. Verh., Konstit., v. Auwers **415**, 135

6 II

$C_6H_4O_2$ Benzochinon, Einw. v. prim. Anilinen, „Mono- u. Dianilidochinone", H. u. W. Suida **416**, 118ff., v. Naphthylaminen u. v. Diaminodiphenylmethan 135; v. sek. Anilinen 142ff.; Einw. a. dimer. Toluylamino-meri-1,4-benzochinon 171; desgl. a. Nitraniline, Meyer-Suida **416**, 181ff., Add.-Prod. m. m- — 185; desgl. a. Chlormethylaniline, Teutscher **416**, 189ff.

$C_6H_6N_4$ Glykosin, Darst., Kölln **416**, 230.

$C_6H_8O_4$ Acetoxymethylenpropionsäure, spektrochem. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 220.
O-Acetylacetessigsäure, spektrochem. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 228.
Diacetessigsäure, spektrochem. Anal. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 185, 229.

Digitized by Google

$C_6H_5O_5$ Äthoxymethylenmalonsäure, spektrochem. Verh. d. Diäthylesters, v. Auwers **415**, 223.

$C_6H_8N_2$ o-Phenylendiamin, Einw. a. γ-Lactone, Bistrzycki-Schmutz **415**, 2, 4, 11ff.; cycl. Amide (7- u. 8-Ringe) mit Dicarbonsäuren, Meyer-Lüders **415**, 30, 32.

$C_6H_{10}O$ Cyclohexanon, Umw. über d. Dibromverb. in Cyclopentanon, Wallach **414**, 309.
1,2-Methylcyclopentanon, a. 1,2-Methylcyclohexanon, Semicarb., Wallach **414**, 317.
1,3- —, a. 1,3- —, Dibenzalverb., Wallach **414**, 319, 321 (akt. u. inakt.); desgl. a. 1,4- — 324.

$C_6H_{10}O_2$ Acetylaceton-O-methyläther, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 225.
Methylacetylaceton, spektrochem. Anal., v. Auwers **415**, 191, 223.
Oxymethylendiäthylketon, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 212, desgl. Äthoxy- u. Acetoxyverb. 213.

$C_6H_{10}O_3$ α-Oxycyclopentancarbonsäure, u. Oxyd., Wallach **414**, 312.

$C_6H_{10}O_8$ Schleimsäure, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 216.
Zuckersäure, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 218.

$C_6H_{12}O_6$ Glucose, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 224.

$C_6H_{12}O_7$ Gluconsäure, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 222.

$C_6H_{14}O_6$ Mannit, Oxyd. dch. Ag_2O, Dreyer **416**, 223.

6 III

$C_6H_2O_2Cl_2$ 2,6-Dichlorchinon, Einw. v. arom. Aminosulfonsäuren, H. u. W. Suida **416**, 136ff.

$C_6H_3O_2Cl$ Chlorbenzochinon, Einw. v. Methylanilin, H. u. W. Suida **416**, 159.

C_6H_5OCl p-Chlorphenol, Orthophosphorsäureester-dichlorid, Anschütz-Molineus **415**, 53.

C_6H_5ClHg Phenylquecksilber-chlorid, Umw. i. Jodid, Bldg. a. Hg-Diphenyl, Steinkopf **413**, 329.

C_6H_5JHg — -jodid, Steinkopf **413**, 329.

C_6H_6OS 2-Acetothienon, Derivate, Steinkopf-Jaffé **413**, 333ff., Nitrierung 335, 337, Semicarb., Benzhydrazidverb. 339, p-Nitrophenylhydrazon, Amidoguanidinverb. (u. Pikrat) 340, Chloralverb. d. Oxims 341, Phenetidid 342; Darst. 347.

$C_6H_6O_3N_4$ 1-Methylharnsäure, Abkömmlinge, Biltz-Strufe **413**, 124ff., Einw. v. Cl in Alkoholen 124, 128ff., desgl. in Eisessig 125, 133.
3- —, die drei 3- —n (α-, δ-, ζ-), Biltz-Heyn **413**, 98ff.; Nachweis v. 3- — neben 9- — 115.
9- —, Abkömml., Biltz-Heyn **413**, 87ff., Darst. 88, 95, Oxyd. 97, Einw. v. Cl 98; Vork. in d. α- — 105, in d. ζ- — 107, Lösl. 119.

Digitized by Google

α- —, Biltz-Heyn **413**, 98ff., Darst. 101, Zus.-Setzg. 105, Lösl. 119.
δ- —, Konstit., Biltz-Heyn **413**, 98ff., Synthese a. Methyluracil 108ff., Eig., Verh. 112, Umw. in d. -Glykolmethylhalbäther 117, Lösl. 119.
ζ- —, Konstit., Biltz-Heyn **413**, 98ff., Zus.-Setzg.: Nachw. v. 9- u. v. 3- — 107, 114, Lösl. 119.

$C_6H_6O_4S$ Phenol-o-sulfosäure, Einw. v. PCl_5 a. d. Na-Salz: Orthophosphorsäureesterdichlorid-sulfochlorid, Anschütz **415**, 67; Anilid 68, Toluidid 69, Sulfonylid 72; Acetylverb. (s. d.) u. Derivate 69ff.
— -p- —, Einw. v. PCl_5 a. d. K-Salz, Anschütz-Molineus **415**, 53, 62; ortho- u. meta-Phosphorsäureester-sulfochlorid 54, 55; Anilid, Toluidid, Piperidid 58, 59; Acetylverb. (s. d.) u. Derivate ders. 55ff.

$C_6H_8OBr_2$ 1,3-Dibromcyclohexanon-2, Einw. v. wäßr. KOH, Wallach **414**, 310.

$C_6H_8O_4N_4$ 1-Methylpseudoharnsäure, Einw. v. Cl in Alkoholen, Biltz-Strufe **413**, 130, 131, in Eisessig 133.
9- —, Biltz-Heyn **413**, 94, Umw. in d. Harnsäure 95.

$C_6H_8O_5N_4$ 5-Methoxypseudoharnsäure, Bildg., Verh., Biltz-Heyn **413**, 8, 9, 21, 27, 33; Ringschluß 22.
1-Methylharnsäureglykol, Biltz-Strufe **413**, 134, Dialkyläther (s. d.) 127.
9- —, a. d. Chlorpseudoharnsäure, Biltz-Heyn **413**, 91.
4-Oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure (Harnsäureglykolmethylhalbäther), u. Red., Biltz-Heyn **413**, 22.

$C_6H_9O_3N_3$ 7-Äthyluramil, Biltz-Heyn **413**, 47, 48.
7,7-Dimethyluramil, Biltz-Heyn **413**, 52.

$C_6H_9O_4N_5$ 5-Methylaminopseudoharnsäure, Biltz-Heyn **413**, 13, 42, 46, Umwandl. in 7-Methyluramil **44**, 46.

$C_6H_{10}O_3N_4$ 1,6-Dimethylallantoin, Biltz-Heyn-Bergius **413**, 85.
3,8- —, u. Red., Biltz-Heyn-Bergius **413**, 83.

6IV

$C_6H_4O_4Br_2S$ 2,6-Dibromphenol-p-sulfosäure, Einw. v. PCl_5 a. d. K-Salz, Anschütz-Molineus **415**, 59.

C_6H_5OClS ω-Chlor-2-acetothienon, Steinkopf **413**, 348.

$C_6H_5O_3NS$ Nitroacetothienone, Red. d. tiefer schmelzd., Steinkopf-Jaffé **413**, 337, Oxim d. höh. schmelzd. 338.

$C_6H_6O_4ClP$ o-Chlorphenylorthophosphorsäure, Dichlorid, Anschütz **415**, 68.
p- —, Dichlorid, Anschütz-Molineus **415**, 53, Einw. v. PCl_5 54.

C_6H_7ONS Amino-2-acetothienon, $SnCl_4$-Verb., Steinkopf-Jaffé **413**, 337, Acetylverb. **338**.

Digitized by Google

$C_6H_7O_4N_4Cl$ 1-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure, Biltz-Strufe **413**. 132, Einw. v. Alkoholen 133, 134, Red., Einw. v. H_2O 134.
9- — -5- —, Biltz-Heyn **413**, 87, 90, 98, Übf. in Methylharnsäureglykol 91, in 9- — -5-alkoxy- — 92, 93, Red. 94.

C_6H_7JSHg 2-Quecksilberjodid-3,4-thioxen, Steinkopf **413**, 326.
3- — -2,5- —, Steinkopf **413**, 327.

6 V

$C_6H_3O_2NCl_2S$ p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid, Umwandlgn., Zincke-Baeumer **416**, 86ff., Darst. 93, Einw. v. CH_3OH 87, 94, v. KCN 95, Oxyd 96, Methyl-, Äthyl- u. Phenylester 97, 98, Einw. v. NaOH 87, 99, v. NH_3 100, v. Phenolen 101, 102, v. Ketonen 89ff., 102.

$C_6H_3O_3ClBr_2S$ 2,6-Dibrom-1-chlorbenzol-4-sulfosäure, Chlorid, Anschütz-Molineus **415**, 61.

$C_6H_4O_4NClS$ p-Chlor-o-nitrophenylsulfinsäure, u. Methylester, Zincke-Baeumer **416**, 87, 99.

$C_6H_4O_4Cl_3SP$ o-Chlorsulfonylphenylorthophosphorsäuredichlorid, Anschütz **415**, 67.

$C_6H_4O_5ClSP$ p-Chlorsulfonylphenylmetaphosphorsäureester, Anschütz-Molineus **415**, 54.

$C_6H_5O_2N_2ClS$ p-Chlor-o-nitrophenylschwefelamin, u. Benzalverb., Zincke-Baeumer **416**, 100.

$C_6H_6O_3NClS$ p-Chlor-o-aminobenzolsulfosäure, a. Chlornitrophenylschwefelchlorid, Zincke-Baeumer **416**, 88, 95.

$C_6H_6O_6ClSP$ p-Chlorsulfonylphenylorthophosphorsäure, Anschütz-Molineus **415**, 55.

6 VI

$C_6H_3O_2NClBrS$ p-Chlor-o-nitrophenylschwefelbromid, Zincke-Baeumer **416**, 95.

C_7-Gruppe.

$C_7H_6O_2$ Toluchinon, Einw. v. Anilinen, H. u. W. Suida **416**, 115ff., 160; v. Chlormethylanilinen, Teutscher **416**, 189ff.

$C_7H_8O_4$ Isoprendicarbonsäure (β-Methylmuconsäure), Bildg., Verh., Pauly-Will **416**, 2ff., Darst. 7, Mono- u. Dimethylester 8, Amidmethylester, Diamid 10, Überg. in d. Lactonsäure 11ff., Red. 14, Einw. v. HBr (isom. Säure?) u. v. Br 17.

Isopren-lactonsäure ($= \Delta^{\alpha,\beta}$-Methylcrotonlactonessigsäure), Bildg. a. Nitro-p-kresol, Verh., Pauly-Will **416**, 1ff., Darst., Ester 6, Aufspaltg. 8, Bezieh. z. — -dicarbonsäure 11ff.

$C_7H_{10}O_2$ Oxymethylencyclohexanon, spektrochem. Verh., desgl. d. Äthoxy- u. Acetoxyverb., v. Auwers **415**, 216, 217.

Digitized by Google

unges. Säure a. Dibrom-1,4-methylcyclohexanon. Ag-Salz, Wallach **414**, 324.
Verb. (Ketol?) aus 1,3-Dibrommethyl-(1)-cyclohexanon-2, Konstit., Wallach **414**, 305ff., Darst., Semicarb. 314, 315.

$C_7H_{10}O_4$ Äthoxymethylenacetessigsäure, spektrochem. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 222.
$\Delta^{\beta,\gamma}$-Dihydroisoprendicarbonsäure (β-Methylhydromuconsäure), Konstit., Pauly-Will **416**, 4, Darst. 14, Dimethylester 15, Add. v. Br 18.

$C_7H_{12}O$ 1,3-Dimethylcyclopentanon-4, a. 1,3-Dimethylcyclohexanon-5, Wallach **414**, 325, 327, Semicarb. 328.
Methyl-(1)-cyclohexanon-2, Dibromid u. Überf. in Methyl-(1)-cyclopentanon-2, Wallach **414**, 314 bis 317.
— -(1)- — -3, akt., Dibromid u. Überf. in 1,3-Methylcyclopentanon, Wallach **414**, 318; desgl. inakt. 320.
— -(1)- — -4, Dibromid u. Überf. in 1,3-Methylcyclopentanon, Wallach **414**, 321.

$C_7H_{12}O_2$ Acetylaceton-O-äthyläther, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 225.
Äthylacetylaceton, spektrochem. Anal., v. Auwers **415**, 194, 224.
Dimethylacetylaceton, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 224.
Oxymethylenpinakolin, spektrochem. Verh., desgl. d. Äthoxy- u. Acetoxyverb., v. Auwers **415**, 214, 215.

$C_7H_{12}O_3$ Methyl-(1)-oxy-(2)-cyclopentancarbonsäure-2, Wallach **414**, 316, Oxyd. 317.
— -(1)- — -(3)- — -3 (?) a. Dibrom-1,4-methylcyclohexanon, Wallach **414**, 322, H_2O-Absp., Oxyd. 324.

7III

$C_7H_7O_3N$ Nitro-p-kresol, Aufspaltg. dch. konz. H_2SO_4, Pauly-Will **416**, 1, 2.

$C_7H_7O_5N_3$ Apokaffein, a. Trimethyl-harnsäureglykoläther u. a. — -methoxypseudoharnsäure, Biltz-Heyn **413**, 183, 184.
Isoapokaffein (3,7-Dimethylkaffolid), Biltz-Heyn **413**, 15, 58; Biltz-Damm **413**, 144.

$C_7H_7NCl_2$ 2,4-Dichlormethylanilin, Darst., Nitrosamin, Teutscher **416**, 191, Acetylverb. 192, Einw. a. Chinon 201.

C_7H_7ClHg p-Tolylquecksilber-chlorid, Umw. i. Jodid, Steinkopf **413**, 329.

C_7H_7JHg p- — -jodid, Steinkopf **413**, 329.

$C_7H_8O_2N_4$ Theobromin, Übf. in Kaffein, Biltz-Damm **413**, 190.
Theophyllin, Einw. v. Cl, Überf. in 1,3-Dimethylharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 157, 159, 160.

$C_7H_8O_3N_4$ 1,3-Dimethylharnsäure, Abkömmlinge, Biltz-Strufe **413**, 155ff., Darst. a. Theophyllin 157, 160, Einw.

Digitized by Google

v. Cl in Alkohol 157, 163, 164, 170, 171, desgl. in Eisessig 174.
1,7- —, Abkömmlinge, Biltz-Damm **413**, 137ff., Darst. 141, Einw. v. Cl in $CHCl_3$ 137, 142, desgl. in H_2O 144, desgl. in CH_3OH 137, 146, in C_2H_5OH 147.
3,7- —, Methylierung v. — u. ihren Abkömml., Biltz-Damm **413**, 188, 189.

$C_7H_8O_4N_2$ Methyläthylalloxan, Monohydrat u. Anhydrid, Biltz-Max **414**, 95, 96, Einw. v. NH_2OH 97.

$C_7H_8O_4N_4$ 1,9-Dimethylspiro-5,5-dihydantoin, a. Dimethylharnsäureglykol, Biltz-Heyn-Bergius **413**, 84, Di-Ag-Salz, Methylierg., Abbau 84, 85.
3,7- — -5,5- —, a. Spirodihydantoin, Biltz-Heyn-Bergius **413**, 82, Abbau 83.

$C_7H_8O_4S$ p-Kresol-o-sulfosäure, Darst., Na-Salz, Anschütz **415**, 74, Acetylverb. (s. d.) und Derivate u. Umwandl. in d. Sulfonylid 75ff., Einw. v. PCl_5 u. $POCl_3$ 77.

$C_7H_8O_7S_2$ p-Kresol-o,o-disulfosäure, Na-Salz, Anschütz **415**, 78, Acetylverb. (s. d.) u. Derivate 79, 80, Sulfonylid 80.

$C_7H_9O_4N_3$ Methyläthylviolursäure, Biltz-Max **414**, 97, K-Salz 98.

$C_7H_{10}OBr_2$ 1,2-Dibrom-methyl-(1)-cyclohexanon-3, Einw. v. wäßr. KOH, Wallach **414**, 283.
1,3- — -(1)- — -2, Darst., Einw. v. wäßr. KOH, Wallach **414**, 314.

$C_7H_{10}O_4N_4$ 1,3-Dimethylpseudoharnsäure, Einw. v. Cl in Alkohol, Biltz-Strufe **413**, 170, 171, desgl. in Eisessig 156, 173.
1,7- —, Einw. v. Cl in $CHCl_3$, Biltz-Damm **413**, 139, 151, desgl. in Alkohol 154.

$C_7H_{10}O_4Br_2$ β,γ-Dibrom-β-methyladipinsäure, Pauly-Will **416**, 18, Verh., Bldg. v. Isopren 19.

$C_7H_{10}O_5N_4$ 5-Äthoxypseudoharnsäure, Biltz-Heyn **413**, 28, 33.
1,3-Dimethylharnsäureglykol, Biltz-Strufe **413**, 161, 174, Alkyläther s. d.
3,7- —, Umw. in Dimethylspirodihydantoin, Biltz-Heyn-Bergius **413**, 84; Methylierung, Biltz-Damm **413**, 190, desgl. der Halbäther 192, 194.
Harnsäureglykoldimethyläther, Biltz-Heyn **413**, 16, Red. 9, 18, Abbau 8, 19, Aufspaltg. 21.
9-Methylharnsäureglykolmethylhalbäther (9-Methyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure), Biltz-Heyn **413**, 93.
1-Methyl-5-methoxypseudoharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 129, 133, Red. 132, Umw. in d. Glykolhalbäther 126, 135.
9- — -5- —, Biltz-Heyn **413**, 92, Ringschluß 93.
3-Methyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure (3-Methylharnsäureglykolmethylhalbäther) Biltz-Heyn **413**, 115ff., Red. 119; Bldg. a. 1-Methyl-

Digitized by Google

5-methoxypseudoharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 126, 135.

$C_7H_{10}N_4S$ Amidoguanidinverb. d. 2-Acetothienons, Steinkopf-Jaffé **413**, 340, Pikrat 341.

$C_7H_{11}O_4N_3$ 1-Methyl-5-oxyhydantoyläthylamid, Biltz-Max **414**, 92.

$C_7H_{11}O_4N_5$ 5-Äthylaminopseudoharnsäure u. Umw. in 7-Äthyluramil, Biltz-Heyn **413**, 47, 48.
5-Dimethylaminopseudoharnsäure, Biltz-Heyn **413**, 51, Umwandl. in Dimethyluramil 52.

7 IV

$C_7H_5O_3NS$ Sacharin, Beziehg. z. Sulfaminbenzoesäure, Zincke-Schürmann **416**, 70.

$C_7H_7O_3N_4Cl$ 1,3-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäure, aus Theophyllin, Biltz-Strufe **413**, 157, 159, Umw. in d. Harnsäure, deren Glykol usw. 160ff., in Alkoxypseudoharnsäure 169. 171.
1,7- — -5- —, Biltz-Damm **413**, 142, Umwandl. 143ff., 149, 150.

$C_7H_7O_4NS$ o-Sulfaminbenzoesäure, Beziehg. z. Sacharin, Verh., Zincke-Schürmann **416**, 70.

$C_7H_9O_4N_4Cl$ 1,3-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 156, 173, Umwandll. 174, 175.
1,7- — -5- —, Biltz-Damm **413**, 139, 151, Red., Einw. v. CH_3OH 152.

7 V

$C_7H_3O_2N_2ClS$ p-Chlor-o-nitrophenylrhodanat, Zincke-Baeumer **416**, 95.

C_8-Gruppe.

C_8H_8 Styrol, opt. Verh., v. Auwers **413**, 294.

C_8H_{10} p-Xylol, höhere Diäthylindandion-Kond.-Prodd., Freund-Fleischer-Gofferjé **414**, 12ff., Kond. m. Diäthylmalonylchlorid 25.

8 II

$C_8H_6O_2$ 2-Oxyphenylessigsäurelacton, Einw. v. Äthylendiamin, Bistrzycki-Schmutz **415**, 10, 26.
Phthalid, Einw. v. o-Phenylendiamin, Bistrzycki-Schmutz **415**, 2, 11, v. 1,8-Naphthylendiamin 3, 12, v. Äthylendiamin 6, 18.

C_8H_8O Cumaran, Darst., opt. Verh., v. Auwers **415**, 147.
o-Oxystyrol, Eig., opt. Verh., v. Auwers **413**, 296. Methyläther 297.

$C_8H_{10}O$ o-Kresolmethyläther, opt. Verh., v. Auwers **415**, 154.

$C_8H_{10}O_2$ m-[α-Oxyäthyl]-phenol, v. Auwers **413**, 306.

$C_8H_{12}O$ Tanacetophoron (Isopropylcyclopentenon), Bldg. a. Thujaketosäure, Wallach **414**, 220, Einw. v. $CH_3Mg.J$ 222.

Digitized by Google

$C_8H_{12}O_2$ 1-Isopropylcyclopentandion-2,3, Phenylhydrazon, Wallach **414**, 225.
Verb. a. Dibromdimethyl-(1,3)-cyclohexanon-5, Wallach **414**, 326.

$C_8H_{12}O_3$ Acetoxymethylendiäthylketon, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 213.

$C_8H_{14}O$ 1,3-Dimethylcyclohexanon-5, α- u. β-Dibromid u. Überf. in 1,3-Dimethylcyclopentanon-4, Wallach **414**, 325.
1,3-Isopropylcyclopentanon, Selbstkond., Wallach **414**, 223.
1,3,3-Trimethylcyclopentanon-5, a. 1,3,3-Trimethylcyclohexanon-5, u. Oxim, Semicarb., Wallach **414**, 328, 331, Konstit. 332.

$C_8H_{14}O_2$ Äthoxymethylendiäthylketon, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 213.

$C_8H_{14}O_3$ 1,3-Dimethyl-oxy-(4)-cyclopentancarbonsäure-4, u. Oxyd., Wallach **414**, 327.
Ketosäure aus 1,3,3-Trimethylcyclopentanon-5, Semicarbazon, Wallach **414**, 332.

$C_8H_{16}O$ Amylaceton, akt., Darst., Drehg., Rupe-Wild **414**, 117, Benzal- u. Anisalverb. 118, 119, Kond. m. Essig- u. m. Benzoesäureester 119, 121.

8 III

$C_8H_6O_7S$ Sulfophthalsäure, s. Sulfaminphthalsäure $C_8H_7O_6NS$.

$C_8H_6S_2Hg$ 2,2'-Quecksilberdithienyl, u. Aufspaltg. dch. Hg-Halogenide, Steinkopf **413**, 320, Einw. v. $AsCl_3$ 330.

$C_8H_8O_5S$ Acetylphenol-o-sulfosäure, Na-Salz, Anschütz **415**, 69, Chlorid u. Umwandl. in d. Sulfonylid 70, 72, Anilid, Toluidid 71.
— -p- —, K-Salz, Anschütz-Molineus **415**, 55, Chlorid 56, Anilid, p-Toluidid 57, Piperidid 58.

$C_8H_9O_5N_3$ Allokaffein, a. 3,7,9-Trimethylharnsäureglykol, Biltz-Damm **413**, 191, a. Tetramethylharnsäureglykoldimethyläther 201.
1-Methyl-7-äthylkaffolid, Biltz-Max **414**, 91, Abbau 92.

$C_8H_{10}O_2N_4$ Kaffein, Einw. v. Cl in CH_3OH, Biltz-Heyn **413**, 180; Darst. a. Theobromin 190, Umw. in Tetramethylharnsäure 199.

$C_8H_{10}O_3N_4$ 1,3,7-Trimethyl-harnsäure, Abkömmlinge, Biltz-Heyn **413**, 179ff., Einw. v. Cl in Eisessig + H_2O 185; Darst. a. 3,7-Dimethyl- — 190.
3,7,9- —, Abkömmlinge, Biltz-Damm **413**, 186ff., Einw. v. Cl in H_2O, 191, desgl. in Alkohol 193, 195, desgl. in Eisessig u. in $CHCl_3$ 197.

$C_8H_{10}O_4N_4$ 1,3-Dimethyl-5-methoxy-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 165.

$C_8H_{12}O_4N_4$ 3,7,9-Trimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure, Biltz-Damm **413**, 195.

Digitized by Google

1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure, Einw. v. Cl in CH_3OH, Biltz-Heyn **413**, 183; Bldg. a. d. 5-Methoxyverb. (a. 1,3,7-Trimethylharnsäure) **185**.

$C_8H_{12}O_5N_4$ 1,3-Dimethylharnsäureglykol-methylhalbäther (1,3-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure), Biltz-Strufe **413**, 178.

3,7- — - — (3,7-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure), a. d. 1,7- — -dimethyläther, Biltz-Damm **413**, 137ff., 148, a. d. Chlorisoharnsäure 149, a. d. 1,7-Dimethylpseudoharnsäure u. deren 5-Methoxyverb. 139, 153, 154.

1,3-Dimethyl-5-methoxypseudoharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 168, 170, 174, Red. 173, Umlag. dch. NaOH 178.

1,7- — -5- —, Biltz-Damm **413**, 152, Umlag. 139, 153, 154, Red. 154.

1-Methyl-5-äthoxypseudoharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 130, 134, Umw. in d. Glykolhalbäther **136**.

9- — -5- —, Biltz-Heyn **413**, 93, Ringschluß 94, Red. 95.

9-Methylharnsäure-4,5-glykol-äthylhalbäther (9-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure), Biltz-Hein **413**, 94.

1- — -4,5- — -dimethyläther, Biltz-Strufe **413**, 128, Aufspaltg. 129, Red. 131.

3-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure (3-Methylharnsäureglykoläthylhalbäther), Biltz-Strufe **413**, 136.

3,7,9-Trimethyl-harnsäureglykol, Konstit., Darst., Biltz-Damm **413**, 186, 190, 193.

$C_8H_{13}O_3N_3$ 1,3-Dimethylhydantoyläthylamid, Biltz-Max **414**, 78.

1-Methyl-3-äthylhydantoylmethylamid, Biltz-Bergius **414**, 65.

$C_8H_{13}O_4N_3$ 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoyläthylamid, u. Abbau, Biltz-Max **414**, 76.

1-Methyl-3-äthyl-5-oxyhydantoylmethylamid, Biltz-Bergius **414**, 64.

$C_8H_{14}O_3N_4$ 1,6-Dimethyl-3-äthylallantoin, Biltz-Max **414**, 92.

8 IV

$C_8H_4Cl_2S_2Hg$ 5,5'-Dichlor-2,2'-quecksilberdithienyl, Steinkopf **413**, 322.

$C_8H_4Br_2S_2Hg$ 5,5'-Dibrom-2,2'-quecksilberdithienyl, Steinkopf **413**, 324.

$C_8H_4J_2S_2Hg$ 5,5'-Dijod-2,2'-quecksilberdithienyl, Steinkopf **413**, 325.

$C_8H_5O_5NS$ Sacharincarbonsäure (Phthalsäuresulfimid), Verh., Bezieh. z. Sulfaminphthalsäure, Zincke-Schürmann **416**, 69, 72, 81.

$C_8H_6ClS_2As$ Dithienylchlorarsin, Steinkopf **413**, 331, 333.

$C_8H_7O_2NS$ N - Oxy- 2 - thio - 3 - oxindol, s. 3 - Benzoylverb. $C_{15}H_{11}O_3NS$.

Digitized by Google

$C_8H_7O_6NS$ Sulfaminphthalsäure, u. Bezieh. zur Sacharincarbonsäure, Zincke-Schürmann **416**, 70, 72, 84, Dimethylester 85.

8V

$C_8H_8O_2NCl_3S$ Chloral-2-acetothienonoxim, Steinkopf-Jaffé **413**, 341.

C_9-Gruppe.

C_9H_8 Inden, Kond. m. Ketonen, Thiele-Merck **415**, 262ff., desgl. m. Aldehyden, Bernthsen **415**, 276ff.; Einw. v. Paraformaldehyd, Wüest **415**, 314.

C_9H_{10} o-Methylstyrol, Darst., opt. Verh., v. Auwers **413**, 295.

C_9H_{12} o-Äthyltoluol, Darst., opt. Verh., v. Auwers **415**, 144.
1,4-Methyläthylbenzol, a. Δ^1-Methyl-(1)-oxy-(8)-äthyl-(4)-cyclohexen, Wallach **414**, 210.

C_9H_{14} 1,3-Methylisopropylcyclopentadien, Wallach **414**, 222.

9II

C_9H_8O α-Hydrindon, opt. Verh., v. Auwers **415**, 160.

$C_9H_8O_2$ Zimtsäure, opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **413**, 264.

$C_9H_8O_3$ Benzoylessigsäure, spektrochem. Anal. d. Methylesters, v. Auwers **415**, 197, 230, desgl. d. Äthylesters 200, 230.
o-Cumarsäure, opt. Verh. d. Propylesters, d. Methoxy- — -methylesters, v. Auwers **413**, 266, 267.
Formylphenylessigsäure, Isomerie, s. d. Methylester $C_{10}H_{10}O_3$.
Hydrocumarilsäure, opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 152.

$C_9H_{10}O$ Chroman, Darst., opt. Verh., v. Auwers **415**, 153.
1-Methylcumaran, opt. Verh., v. Auwers **415**, 150.
4- —, opt. Verh., v. Auwers **415**, 149.
1'-Methyl-2-oxystyrol (o-Isopropenylphenol), Darst., Acetylverb., opt. Verh., v. Auwers **413**, 301, Methyläther 303.
1'- — -3- — (m- —), Darst., opt. Verh., Acetylverb., v. Auwers **413**, 306, Kond. m. Chloressigsäure 308, Methyläther 309.
α- — -β- — (α-Methylphenylvinylalkohol), s. Acetoxyverb. $C_{11}H_{12}O_2$.
o-Oxystyrol-methyläther, Darst., opt. Verh., v. Auwers **413**, 297.
o-Propenylphenol (o-Anol), u. Methyläther, opt. Verh., v. Auwers **413**, 297.

$C_9H_{10}O_3$ o-Kresoxyessigsäure, Darst., opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 158.

Digitized by Google

$C_9H_{12}O$ o-Kresoläthyläther, opt. Verh., v. Auwers **415**, 155.
as. m-Xylenolmethyläther, opt. Verh., v. Auwers **415**, 155.

$C_9H_{12}O_2$ 1',3-Dioxyisopropylbenzol (m-[1'-Oxyisopropyl]-phenol), Darst., opt. Verh., v. Auwers **413**, 305, H_2O-Absp. 306.
o-Oxydihydrozimtalkohol, Eig., opt. Verh., Umwandl. in Chroman, v. Auwers **415**, 152, 153.
m-[α-Oxypropyl]-phenol, v. Auwers **413**, 306.

$C_9H_{12}O_3$ Acetoxymethylencyclohexanon, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 217.

$C_9H_{14}O$ Δ^1-Tetrahydro-p-acetyltoluol, H_2O-Anlag., Dibromid, Wallach **414**, 205, Red. 206, Einw. v. CH_3MgJ u. C_2H_5MgJ 207.

$C_9H_{14}O_2$ Äthoxymethylencyclohexanon, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 216.
Verb. (Ketol?) aus Dibromtrimethyl-(1,3,3)-cyclohexanon-5, Wallach **414**, 329.

$C_9H_{14}O_3$ Acetoxymethylenpinakolin, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 215.
Isopropylcyclopentanoncarbonsäure, Einw. v. Diazobenzolchlorid a. d. Ester, Wallach **414**, 225.

$C_9H_{16}O$ Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon-2 (Dihydrocampherphoron, Dihydropulegenon), a. Menthon, Wallach **414**, 333—343, 345, Semicarb., Oxim, Oxyd. 344; desgl. aus Tetrahydrocarvon **349**—**356**. — -(1)- — -(3)- — -5, a. Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanon-5, Wallach **414**, 357—362, Semicarb., Oxim 362.
Δ^1-Methyl-(1)-oxy-(8)-äthyl-(4)-cyclohexen, H_2O-Anlag. u. Red., Wallach **414**, 206, Umw. in Methyläthylbenzol 210.
1,3,3-Trimethylcyclohexanon-5 (Dihydroisophoron), Darst., Dibromid u. Überf. in 1,3,3-Trimethylcyclopentanon-5, Wallach **414**, 328.
Verb. (Keton?) aus 1,3-Dimethyl-5-aminomethylcyclohexan (dch. Einw. v. HNO_2 u. Oxyd. d. Alkoh.), Semicarb., Wallach **414**, 233.

$C_9H_{16}O_2$ Äthoxymethylenpinakolin, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 214.
1-Oxy-methyl-(1)-acetyl-(4)-cyclohexan, Semicarb., Wallach **414**, 205.

$C_9H_{16}O_3$ Amylacetessigsäure, Äthylester s. $C_{11}H_{20}O_3$, Menthylester s. $C_{19}H_{34}O_3$.
β-Amyl-β-methoxyacrylsäure, u. Methylester, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 227.
1,3,3-Trimethyl-oxy-(5)-cyclopentancarbonsäure, Wallach **414**, 329, Ferrisalz 330, Oxyd. 331.

$C_9H_{18}O$ 8-Oxy-methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexan, Wallach **414**, 206.

$C_9H_{18}O_2$ 1,8-Dioxymethyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexan, Wallach **414**, 206.

Digitized by Google

$C_9H_{19}N$ 1-Amino-2-methyl-5-isopropylcyclopentan, Acetylverb., Harnstoff, Wallach **414**, 240.
1,3-Dimethyl-5-aminomethylcyclohexan, Chlorhydrat, Harnstoff, Acetylverb., Einw. v. HNO_2, Wallach **414**, 232.

$C_9H_{20}Pb$ Triäthylallylblei, Darst., Eig., Grüttner-Krause **415**, 351.

9 III

C_9H_9OBr 1-Methyl-4-bromcumaran, opt. Verh., v. Auwers **415**, 151.

$C_9H_{10}O_5S$ p-Acetylkresol-o-sulfosäure, Na-Salz, Chlorid u. Umwandl. in d. Sulfonylid, Anschütz **415**, 75, 76.

$C_9H_{10}O_8S_2$ p-Acetylkresol-o,o-disulfosäure, Na-Salz, Chlorid, Anschütz **415**, 79, Diäthylamid 80.

$C_9H_{11}OBr$ p-Brom-o-kresoläthyläther, opt. Verh., v. Auwers **415**, 157.

$C_9H_{11}O_5N_3$ 1,3-Dimethyl-7-äthylkaffolid, Biltz-Max **414**, 74, Abbau 76, Red. 78.
1,7- — -3- —, Biltz-Bergius **414**, 63, Abbau 64, Red. 65.

$C_9H_{12}O_2N_4$ 1-Äthyltheobromin, Darst., Chlorierg., Biltz-Max **414**, 69, Einw. v. Cl in CH_3OH 89.

$C_9H_{12}O_3N_4$ 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure, Abkömmlinge, Biltz-Max **414**, 85ff., Darst. 88, 89, Einw. v. Cl in Alkohol 88, desgl. in H_2O 91, desgl. in Eisessig 93; Abbau zum Alloxantin usw. 94ff.
1,3,7,9-Tetramethylharnsäure, Abkömmlinge, Biltz-Strufe **413**, 197ff., Darst. a. Kaffein 199, Einw. v. Cl in CH_3OH u. C_2H_5OH 200, 202, desgl. in Eisessig 205.

$C_9H_{12}O_4N_4$ 1,3-Dimethyl-5-äthoxy-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 166.
1,9-Dimethyl-3-äthylspiro-5,5-dihydantoin, Biltz-Max **414**, 90, Abbau 93.
Tetramethylspirodihydantoin, a. d. Dimethylverb., Biltz-Heyn-Bergius **413**, 85; Bldg. a. Tetramethylharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 205.

$C_9H_{14}OBr_2$ Dibrom-trimethyl-(1,3,3)-cyclohexanon-5, u. Überf. in 1,3,3-Trimethylcyclopentanon-5, Wallach **414**, 328.
Tetrahydro-p-acetyltoluol-dibromid, Wallach **414**, 205.

$C_9H_{14}O_5N_4$ 1,3-Dimethyl-5-äthoxypseudoharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 170, Red. 158, 172, 175, Umlag. dch. NaOH 176.
1,3-Dimethylharnsäure-4,5-glykol-äthylhalbäther (1,3-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure), Biltz-Strufe **413**, 176, Red. 177.
3,7- — -4,5- — - — (3,7-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure), a. d. 1,7- — -4,5- — -diäthyläther, Biltz-Damm **413**, 137ff., 150. a. d.

Digitized by Google

Chlorisoharnsäure 150, a. d. 1,7-Dimethylpseudoharnsäure 155.
1,3- — -4,5- — -dimethyläther, Biltz-Strufe **413**, 162, 165, Umw. dch. Erhitz. 165, Red. 167, Umw. dch. HCl 168.
1,7- — -4,5- — - —, Biltz-Damm **413**, 145, Red. 147, Umwandl. dch. HCl 137ff., 148.
3,7,9-Trimethylharnsäureglykolmethylhalbäther (3,7,9-Trimethyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure), Biltz-Damm **413**, **194**.
1,3,7-Trimethyl-5-methoxypseudoharnsäure, Biltz-Heyn **413**, 182, 183, Umw. in Apokaffein, Red. **184**.

$C_9H_{15}O_4N_5$ 5-Diäthylaminopseudoharnsäure Biltz-Heyn, **413**, 52.

9IV

$C_9H_{11}O_2N_4Cl$ 8-Chlor-1-äthyltheobromin, Biltz-Max **414**, 69, Umw. in 8-Methoxyverb. 71.

$C_9H_{11}O_3N_4Cl$ 1-Äthyl-3,7-dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäure, Biltz-Max **414**, 93.

9V

$C_9H_8O_3NClS$ p-Chlor-o-nitrophenylsulfidaceton, Zincke-Baeumer **416**, 102.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{14}$ Cymol, a. α-Terpineoldibromid, Wallach **414**, 210.
1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol, Darst., Freund-Fleischer **414**, 6, Kond. m. Diäthylmalonylchlorid 7, m. Acetylchlorid 39.

$C_{10}H_{16}$ Limonen, Umw. d. Nitrosochlorids in Carvoxim, Wallach **414**, 259.

$C_{10}H_{18}$ 1,4-Methylcyclohexenpropan, Darst., Nitrosochlorid u. Umw., Nitrolpiperidid, Wallach **414**, 216.
Δ^3-Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexen, Darst., Wallach **414**, 212, Nitrosochlorid u. Umw., Nitrosat, Nitrolpiperidid 213.
Verb. (unges. Kohlenwasserstoff) a. Dihydrofencholenalkohol, Wallach **414**, 228.

10II

$C_{10}H_6O_8$ Mellophansäure, Synth., Freund-Fleischer **414**, 34.
Pyromellitsäure, Synth., Freund-Fleischer **414**, 33, 37ff.

$C_{10}H_8O_2$ Inden-β-carbonsäure, Darst., Äthylester u. opt. Verh. dess., v. Auwers **415**, 167.

$C_{10}H_{10}O$ α-Ketotetrahydronaphthalin, opt. Verh., Einw. v. CH_3MgJ, v. Auwers **415**, 162.
β-Methylhydrindon, opt. Verh., v. Auwers **415**, 161.

$C_{10}H_{10}O_2$ Benzoylaceton, spektrochem. Verh. d. O-Methyläthers **415**, 227.

Digitized by Google

β-Methylzimtsäure, Darst., Methylester u. opt. Verh. dess., v. Auwers **413**, 272, desgl. Äthylester 273.
allo-β- —, opt. Verh. d. Methylesters, v. Auwers **413**, 273.
o- —, Darst. u. opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **413**, 265.
p- —, opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **413**, 266.

$C_{10}H_{10}O_3$ Formylphenylessigsäuremethylester, Isomerie, Wislicenus **413**, 206ff., Darst. 229; α-Form: Bldg., Eig., Konstit. 207ff., 222, Darst. 231, Salze (Na, Cu, Ni, Co) 232ff.; β-Form: 209ff., Konstit. 222, Darst. 236; Add.-Prod. v. CH_3OH 211, 238, Unterschiede zw. α- u. β- 243ff., Einw. v. C_6H_5NCO (Carbanilsäureester d. —s) 247, v. Anilin u. p-Xylidin 248, 249, Phenylhydrazon u. -hydrazid 250, Diphenylhydrazon 251, Semicarbazon 252.
β-Methoxyzimtsäure, Darst., opt. Verh. d. Methylesters, v. Auwers **413**, 274.
o- —, opt. Verh. d. Methylesters, v. Auwers **431**, 267.
p- —, Darst. u. opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **413**, 267.
1-Methylcumaran-4-carbonsäure, opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 151.
α-Oxymethylenhydrozimtsäure, Äthylester u. Umw. in Inden-β-carbonsäure, v. Auwers **415**, 166.
β-Phenylmethylglycidsäure, opt. Verh. des Methyl- u. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 147.

$C_{10}H_{10}O_4$ 1,4-Dimethylbenzol-2,5-dicarbonsäure, Freund-Fleischer **414**, 42.

$C_{10}H_{10}N_2$ 1,2-Naphthylendiamin, Einw. a. γ-Lactone, Bistrzycki-Schmutz **415**, 5, 17.
1,8- —, Einw. a. γ-Lactone, Bistrzycki-Schmutz **415**, 3, 5, 12.

$C_{10}H_{12}O$ 1,4-Dimethyl-2-acetylbenzol, Darst., Freund-Fleischer **414**, 5, Red. z. K.-W.-Stoff 6.
1,4-Dimethylcumaran, opt. Verh., v. Auwers **415**, 150.
1,6- —, opt. Verh., v. Auwers **415**, 151.
4,6- —, opt. Verh., v. Auwers **415**, 149.
1′,5-Dimethyl-2-oxystyrol (o-Isopropenyl-p-kresol), opt. Verh., v. Auwers **413**, 303, Methyläther 304.
5-Methylchroman, opt. Verh., v. Auwers **415**, 154.
1′-Methyl-2-methoxystyrol, opt. Verh., v. Auwers **413**, 303.
1′- — -3- —, Darst., opt. Verh., v. Auwers **413**, 309.
o-Propenyl-p-kresol, Darst., opt. Verh., Methyläther, v. Auwers **413**, 299.
o-Propenylphenol-methyläther (o-Anethol), opt. Verh. v. Auwers **413**, 298.
n-Propylphenylketon, opt. Verh., v. Auwers **415**, 160.

$C_{10}H_{12}O_3$ o-Methoxydihydrozimtsäure, Darst., opt. Verh. d. Methylesters, v. Auwers **415**, 159.
3-Methyl-4-äthoxybenzoesäure, Darst., Äthylester u. opt. Verh. dess., v. Auwers **415**, 158.

Digitized by Google

$C_{10}H_{14}O$ Carvacrol, a. Carvenondibromid, Wallach **414**, 282; aus Dibromtetrahydrocarvon, Wallach **414**, 357.
Carvon, Überf. in Pulegensäure, Wallach **414**, 240; -Oxim a. Limonennitrosochlorid, Wallach **414**, 259.
Eucarvon, opt. Verh., v. Auwers **415**, 164.
Mesitolmethyläther, opt. Verh., v. Auwers **415**, 156.
Thymol, a. Brommenthenon-3, Wallach **414**, 289; a. Dibrommenthon, Wallach **414**, 348.
as. m-Xylenoläthyläther, opt. Verh., v. Auwers **415**, 156.
vic. m- —, opt. Verh., v. Auwers **415**, 156.
Verb. (unges. Keton) a. β-Terpineolnitrosochlorid, Wallach **414**, 269, Red. 270.

$C_{10}H_{14}O_3$ Ketosäure (?) aus Brommenthenon-3, u. Ag-Salz, Semicarb., Wallach **414**, 291.

$C_{10}H_{16}O$ Campher, Absorpt.-Spektra einiger — -derivate, Rupe-Silberstrom **414**, 105, 106.
Carvotanaceton (akt. u. inakt.), aus Bromtetrahydrocarvon, Wallach **414**, 353.
β-Dihydrocucarvon, Red. d. Oxims, Wallach **414**, 368.
i-Methyl-(1)-allyl-(4)-cyclohexanon-(3), u. Oxim, Semicarb., Red., Wallach **414**, 219.
Δ^4-Methyl-(1)-propionyl-(4)-cyclohexen, Wallach **414**, 216.
Δ^4-Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexenon-(3), Wallach **414**, 213, Semicarb., Red. 214.
Myrtenol, Absorpt.-Spektra einiger — -Ester, Rupe-Silberstrom **414**, 104.
Verb. (unges. Alkohol) a. β-Terpineolnitrosochlorid (üb. d. unges. Keton $C_{10}H_{14}O$), Wallach **414**, 270, Phenylurethan.

$C_{10}H_{16}O_2$ Dihydrocarvenolid, H_2O-Anlag., Überf. in Pulegensäure, Wallach **414**, 241.
1,3-Isopropylcyclopentenessigsäure, Wallach **414**, 226.
Δ^6-Oxy(8)-menthenon-2, Oxim, a. α-Terpineol, Wallach **414**, 260.
α-Pulegensäure, Darst. a. Pulegondibromid, Wallach **414**, 233; Isomere 235; Red. eines isomeris. Amids u. Methylesters 238; Bldg. a. Carvon (Dihydrocarvenolid) 240, Amide 242.
Verb. (indiff.) (?) aus Dibromtetrahydrocucarvon, Wallach **414**, 375.
Verbb. (Ketole?) (α- u. β-) aus Dibrommenthon, = Diosphenol, Konstit., Wallach **414**, 302ff., 346, Darst. usw. 337; desgl. a. Dibromtetrahydrocarvon 355.
Verb. (Ketol?) aus Dibrom-methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanon-5, Wallach **414**, 359.
Verb. (Ketonoxyd) aus α-Terpineolnitrosochlorid, Oxim, Wallach **414**, 262.
Verb. (unges. Oxyketon) a. kryst. Dihydrocarvondibromid, u. Semicarb., Wallach **414**, 281.

Digitized by Google

Verb. (unges. Oxyketon) a. β-Terpineolnitrosochlorid, Wallach **414**, 264.
Säure aus Dibromtetrahydroeucarvon, u. Ag-Salz, Wallach **414**, 373.

$C_{10}H_{16}O_3$ α- u. β-Thujaketosäure, Umw. in Tanacetophoron (Einw. v. HCl in CH_3OH usw.), Wallach **414**, 220.
Ketolacton d. Homoterpenylsäure, Wallach **414**, 262.

$C_{10}H_{17}N$ 1,5-Dimethylcyclohexanessigsäurenitril-3, Wallach **414**, 232.

$C_{10}H_{18}O$ Carvenol (Δ^3-Menthenol-2), aus Sabinenglykol, Wallach **414**, 202.
Menthon, Dibromid u. Überf. in Dihydrocampherphoron. Wallach **414**, 333ff., 345; desgl. a. inakt. — 347.
Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanon-5, Dibromide u. Überf. in Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon-5, Wallach **414**, 357—362.
1,4-Methylpropionylcyclohexan, u. Semicarb., Oxim, Wallach **414**, 216.
Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexanon-(3), (Normalmenthon), u. Semicarb., Wallach **414**, 214, Oxim, Oxyd. 215, Konstit., and. Synth. 217—219.
α-Terpineol, Bldg. a. β- — über Tetrahydroacetyltoluol, Wallach **414**, 206, Überg. in Cymol; Umwandll. d. Nitrosochlorids, Wallach **414**, 259, 260, 261.
β- —, Umwandll. d. Nitrosochlorids, Wallach **414**, 263ff., Einw. v. Pyridin 263, v. Alkoholen 265.
Tetrahydrocarvon (akt. u. inakt.), Darst., Dibromid u. Überf. in Dihydrocampherphoron, Wallach **414**, 349—356, Monobromid 352.
Tetrahydroeucarvon, Red. d. Oxims, Wallach **414**, 368, Einw. v. Br: Mono- u. Dibromid u. Umwandll. 369, 372.

$C_{10}H_{18}O_2$ Acetylamylaceton, akt., Darst., Drehg.-Verm., Rupe-Wild **414**, 119.
Dihydropulegensäure, u. Amid, Methylester, Wallach **414**, 238, Abbau des Amids mit Br u. NaOH 239.
1,5-Dimethylcyclohexanessigsäure-3, u. Äthylester, Amid (u. Abbau dess.), Nitril, Wallach **414**, 231.
Oxytetrahydro-carvon, Wallach **414**, 354.
— -eucarvon, u. Semicarb., Oxim, Wallach **414**, 370, Red., Chromsäureester 371.
Pinolhydrat (rechtsdreh.) = Sobrerol, Red. n. Paal, Wallach **414**, 195ff., Nebenreaktion dch. H_2O-Absp. usw. 197.

$C_{10}H_{18}O_3$ δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure (akt.), aus Carvotanacetondibromid, Wallach **414**, 284, Semicarb., Oxim 285, Ag-Salz 286; Vergl. v. akt. u. inakt. 287.
β-Amyl-β-äthoxyacrylsäure, spektrochem. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 228.
Dihydrocarvenolsäure, Umw. in Pulegensäure, Wallach **414**, 241.

Digitized by Google

1,3-Methylisopropyl-oxy-(2)-cyclopentancarbonsäure-2, Wallach **414**, 341, Ag-Salz 342, 356, Oxyd. 343.
1,3- — - — -(5)- — -5, u. Oxyd., Wallach **414**, 361, 362.
1-Oxy-isopropyl-(3)-cyclopentylessigsäure-(3), Ag-Salz, Wallach **414**, 226.
Verb. (Ketosäure) a. 4,5-Dibrommenthanon-3, u. Oxim, Wallach **414**, 293.
Verb. (Ketosäure) a. Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexanon-(3), Semicarb., Wallach **414**, 215.

$C_{10}H_{18}O_4$ Dioxycarbonsäure (?) aus gebromt. Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanon-5, u. Ag-Salz, Wallach **414**, 360.

$C_{10}H_{18}Br_2$ Terpinendibromhydrat, a. Dihydropinolhydrat, Wallach **414**, 198.

$C_{10}H_{20}O$ Dihydrofencholenalkohol, Wallach **414**, 227, H_2O-Absp. 228.
Menthol, Absorpt.-Spektr. einiger — -Ester, Rupe-Silberstrom **414**, 102, 104; Drehg.-Verm. d. Acetessigsäureesters 122, desgl. d. Phenylmethylmethanacetessigsäureesters 123, desgl. d. akt. Amylacetessigsäureesters 125.
Tetrahydrocarveol, a. Pinolhydrat, Wallach **414**, 198.

$C_{10}H_{20}O_2$ Dihydropinolhydrat, akt., Bldg. a. Pinolhydrat, Konstit., Wallach **414**, 196ff., Einw. v. HBr-Eisessig 198, Vergl. m. isom. Glykolen 200ff.
Dioxyfencholan, Wallach **414**, 228.
Menthandiol (?) aus i-Pinolhydrat, Wallach **414**, 198.
2,4-Menthandiol (?) aus Sabinenglykol, Konstit., Wallach **414**, 201, H_2O-Absp. 202.
Verb. (Glykol) aus Oxytetrahydroeucarvon, Wallach **414**, 371.

10 III

$C_{10}N_7ClHg$ *a*-Naphthylquecksilber-chlorid, Bldg. a. Hg-Dinaphthyl, Umw. in Jodid, Steinkopf **413**, 330.

$C_{10}H_7JHg$ *a*- — -jodid, Steinkopf **413**, 330.

$C_{10}H_8ON_2$ Propionylenbenzimidazol, Meyer-Lüders **415**, 42.

$C_{10}H_8O_4N_2$ m-Nitrosuccinanil, Meyer-Lüders **415**, 50.

$C_{10}H_8O_4S$ 1-Naphthol-2-sulfosäure, Acetylverb. (s. d.) u. Derivate, Anschütz **415**, 91ff.
2- — -1- —, Chlorid, Anschütz **415**, 90, Acetylverb. 89, 90, Einw. v. $POCl_3$: Sulfonylid 93.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Benzimidazolpropionsäure (früher o-Penylensuccinamid), Konstit., Meyer-Lüders **415**, 30ff., Darst. 37, Methyl-, Äthylester, Amid 38, 39, Ag-, Cu-Salz, Chloroplatinat (auch d. Methylesters) 40, 41, Ringschluß 42.
„o-Phenylensuccinamid" von R. Meyer ist Benzimidazolpropionsäure, s. d.
o-Phenylen-i-succinamid, Konstit., Meyer-Lüders **415**, 34, 42.

Digitized by Google

$C_{10}H_{10}O_5N_2$ m-Nitrosuccinanilsäure, Verh. b. Erhitz., Meyer-Lüders **415**, 50.

$C_{10}H_{11}O_2Br$ o-Methyl-β-bromdihydrozimtsäure, v. Auwers **413**, 295.

$C_{10}H_{14}O_3N_4$ 8-Äthoxykaffein, Darst., Umw. in Äthyltrimethylharnsäure, Biltz-Bergius **414**, 56ff.

1-Äthyltrimethylharnsäure, Abkömmlinge, Biltz-Max **414**, 68ff., Darst. 69—71, Einw. v. Cl in Alkohol 72, 73, desgl. in Eisessig u. in H_2O 74.

9- —, Abkömmlinge, Biltz-Bergius **414**, 54ff.; Darst. 55, Eig. 59, Einw. v. Cl in Alkohol 60, 62, desgl. in H_2O 63, desgl. in Eisessig 65.

8-Methoxy-1-äthyltheobromin u. Umlag. in Äthyltrimethylharnsäure, Biltz-Max **414**, 71.

$C_{10}H_{14}O_4N_4$ 1,7,9-Trimethyl-3-äthylspiro-5,5-dihydantoin, Biltz-Bergius **414**, 65, 74.

$C_{10}H_{14}O_4S$ p-Tertiärbutylphenol-o-sulfosäure, Darst., Na-Salz, Acetylverb. (s. a. d.), Anschütz **415**, 83, Einw. v. $POCl_3$: Sulfonylid 84.

$C_{10}H_{15}OBr$ Brommenthenon-3, a. 1,2-Dibrommenthanon-3, Wallach **414**, 288, Umw. in Thymol 289, Konstit., Oxyd. 290.

$C_{10}H_{16}OBr_2$ 1,2-Dibrommenthanon-3, Einw. v. wäßr. KOH, Wallach **414**, 287.

1,3- — -2, akt. u. inakt. (Dibromtetrahydrocarvon), Darst., Konstit., Einw. v. wäßr. KOH, Wallach **414**, 350ff., Einw. v. Na-Methylat u. -Acetat 357.

1,6- — -2 (Carvotanacetondibromid), Einw. v. wäßr. KOH, Wallach **414**, 283.

3,4- — -2 (Carvenondibromid), Einw. v. wäßr. KOH, Wallach **414**, 282.

4,5- — -3, Einw. v. wäßr. KOH, Wallach **414**, 292.

8,9- — -2 (flüss. Dihydrocarvondibromid), Verh. geg. wäßr. KOH, Wallach **414**, 279.

2,4-Dibrommenthon-3 (akt.), Darst., Konstit., Einw. v. wäßr. KOH, Wallach **414**, 333ff.; desgl. inakt. 347; Einw. v. Na-Acetat u. -Methylat 348.

Dibrommethyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanon-5 (α- u. β-), Darst., Einw. v. wäßr. KOH, Wallach **414**, 358, 359.

Dibromtetrahydrocucarvon, Wallach **414**, 372, Einw. v. wäßr. KOH 373, v. Na-Methylat 374.

Dihydrocarvondibromid, kryst., Konstit. (?), Wallach **414**, 278, Einw. v. wäßr. KOH 280.

$C_{10}H_{16}O_5N_4$ 1,3-Dimethyl-5-n-propoxypseudoharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 171.

1-Methylharnsäure-4,5-glykoldiäthyläther, Biltz-Strufe **413**, 128, Aufspaltg. 130.

3,7,9-Trimethylharnsäureglykol-äthylhalbäther (3,7,9-Trimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure), Biltz-Damm **413**, 192.

1,3,7- — -dimethyläther, aus Kaffein, Biltz-Heyn **413**, 180, Red. 181, Einw. v. HCl 182, Umw. in Apokaffein 183, 184.

Digitized by Google

$C_{10}H_{17}OBr$ Brom (4)-menthon-3, Verlauf d. HBr-Absp., Wallach **414**, 294.
Bromtetrahydro-carvon (akt. u. inakt.), Konstit. u. Umwandll., Wallach **414**, 352.
— -eucarvon, Wallach **414**, 369, Einw. v. KOH 370.

$C_{10}H_{17}O_2N$ Oximoxyd aus α-Terpineolnitrosochlorid, Wallach **414**, 262.

$C_{10}H_{18}O_3N_4$ 1,6-Diäthyl-3,8-dimethylallantoin, Biltz-Max **414**, 84.

$C_{10}H_{21}ON$ Tetrahydroeucarvylamin, u. Acetylverb., Harnstoff, Phenylharnstoff, Trimethylammoniumjodid, Wallach **414**, 368.

10 IV

$C_{10}H_5O_6N_3S$ 2,4-Dinitronaphthsultam, Zincke-Schürmann **416**, 75, Salze, Red. 76.

$C_{10}H_7O_2NS$ Naphthsultam, Nitro- u. Aminoderivate usw. (s. d.), Zincke-Schürmann **416**, 65ff., Nitrierg. 65, 75.

$C_{10}H_7O_2N_3S$ 2-Aminonaphthsultamchinonimid, u. Chlorhydrat, Zincke-Schürmann **416**, 67, 78, Einw. v. Anilin 79.

$C_{10}H_9O_2N_3S$ 2,4-Diaminonaphthsultam, u. Chlorhydrate, Zincke-Schürmann **416**, 66, 67, 76, Tri- u. Diacetylverb. 77, 78, Oxyd. 78.

10 V

$C_{10}H_3O_3NCl_4S$ Tetrachlorketotetrahydronaphthsultam, Aufspaltg. dch. Alkali, Zincke-Schürmann **416**, 68, 71, 80, 81.

$C_{10}H_6O_5NCl_3S$ 2-Trichloracrylo-3-sulfaminbenzoesäure, u. Methylester, Zincke-Schürmann **416**, 71, 80.

$C_{10}H_8O_2NClS$ 6-Chlor-3-methyl-2-carboxybenzo-p-thiazin, Äthylester, Zincke-Baeumer **416**, 111.

$C_{10}H_8O_5NClS$ p-Chlor-o-nitrophenylsulfidacetessigsäure, Äthylester, Zincke-Baeumer **416**, 104, Einw. v. HNO_2: Disulfid 105, Sulfoxyd 107.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{10}$ γ-Methylbenzofulven, u. Pikrat, Wüest **415**, 308.

$C_{11}H_{12}$ α-Methyldihydronaphthalin (?), v. Auwers **415**, 163.

$C_{11}H_{16}$ 1,4-Äthylisopropylbenzol, a. Homo-α-terpineol (aus Äthylnopinol), Wallach **414**, 211.
1,4-Methylisobutylbenzol, a. Homo-α-terpineol, Wallach **414**, 211.

11 II

$C_{11}H_6O_{10}$ Benzolpentacarbonsäure, Synth., Freund-Fleischer-Gofferjé **414**, 1ff., 8, 12, Dianhydrid 9.

Digitized by Google

$C_{11}H_8O_3$ Phenylmethylmaleinsäureanhydrid, Almström **416**, 285.

$C_{11}H_{10}O_2$ β-Methylinden-β-carbonsäure, Darst. u. opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 168.

$C_{11}H_{10}O_5$ Benzoyl-i-bernsteinsäure, Äthylester, Meyer-Lüders **415**, 43.

$C_{11}H_{12}O$ β,β-Dimethyl-α-hydrindon, opt. Verh., v. Auwers **415**, 161.

$C_{11}H_{12}O_2$ α-Äthylzimtsäure, Darst., Äthylester u. opt. Verh. dess., v. Auwers **413**, 271.
Benzoylaceton-O-methyläther, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 227.
α,β-Dimethylzimtsäure, Darst., opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **413**, 277.
p-α- —, u. Methylester, opt. Verh., v. Auwers **413**, 268.
p-β- —, opt. Verh. d. Methylesters, v. Auwers **413**, 275.
α-Methyl-β-acetoxystyrol (α-Methylphenylvinylacetat), Darst., opt. Verh., v. Auwers **413**, 280.
Methylbenzoylaceton, spektrochem. Anal., v. Auwers **415**, 202, 226.
Methyl-o-cumarketon-methyläther, Darst., opt. Verh., v. Auwers **413**, 279.

$C_{11}H_{12}O_3$ β-Äthoxyzimtsäure, Darst. u. opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **413**, 275.
Äthylbenzoylessigsäure, spektrochem. Anal. d. Äthylesters, v. Auwers **415**, 202, 231.
α-Methyl-o-methoxyzimtsäure, Darst. u. opt. Verh. d. Methylesters, v. Auwers **413**, 269.
β- — -o- —, opt. Verh. d. Methylesters, v. Auwers **413**, 277.
allo- —, desgl., v. Auwers **413**, 277.
3-(1′-Methylstyr)-oxyessigsäure (3-Isopropenylphenoxyessigsäure), v. Auwers **413**, 308.

$C_{11}H_{12}N_2$ 1,2-(1′-Methyltrimethylen)-benzimidazol, Bldg., Pikrat, Bistrzycki-Schmutz **415**, 14.

$C_{11}H_{14}O$ 1′,5-Dimethyl-2-methoxystyrol, opt. Verh., v. Auwers **413**, 304.
1-Methyltetrahydronaphthol-1, Darst., H_2O-Absp., v. Auwers **415**, 162.
Phenylmethylmethanaceton, Rupe-Wild **414**, 124.
o-Propenyl-p-kresol-methyläther, Darst., opt. Verh., v. Auwers **413**, 299.
2′,2′,5-Trimethyl-2-oxystyrol, opt. Verh., v. Auwers **413**, 300, Methyläther 301.

$C_{11}H_{14}O_3$ 2,6-Dimethylpyrogallol-allyläther, Darst., Umlag., Mauthner **414**, 251.
4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol, Mauthner **414**, 251.

$C_{11}H_{16}O_2$ Oxymethylencampher, Absorpt.-Spektr., Rupe-Silberstrom **414**, 105, 106.

$C_{11}H_{18}O_2$ Oxymethylenmenthon, spektrochem. Verh., desgl. d. Äthoxy- u. Acetoxyverb., v. Auwers **415**, 217, 218.

Digitized by Google

$C_{11}H_{20}O$ Homo-*α*-terpineol aus Tetrahydro-p-acetyltoluol, u. Dibromid u. homol. Pinol, Wallach **414**, 207, Umw. in d. Glycerol, homol. Terpin, homol. Menthanol 208; Umw. in 1.4-Methylisobutylbenzol 211. — -*α*- — aus Äthylnopinon, u. Umw. in d. Terpin, Wallach **414**, 209, Umw. in Äthylisopropylbenzol 211.

$C_{11}H_{20}O_3$ Amylacetessigsäureäthylester, Darst., Drehg. v. akt. —, Rupe-Wild **414**, 117.

$C_{11}H_{22}O$ Homolog. Menthanol (a. Tetrahydro-p-acetyltoluol), Wallach **414**, 208, Phenylurethan.

$C_{11}H_{22}O_2$ 1,8-Dioxy-äthyl-(1)-isopropyl-(4)-cyclohexan (homol. 1,8-Terpin) aus Äthylnopinol, Wallach **414**, 209. Homol. 1,8-Terpin aus Tetrahydro-p-acetyltoluol, Wallach **414**, 208.

$C_{11}H_{22}O_3$ Glycerol aus Homo-*α*-terpineol, Wallach **410**, 208.

11III

$C_{11}H_8OS$ Phenyl-2-thienylketon, Steinkopf **413**, 349.

$C_{11}H_{11}O_4N_5$ 5-Phenylaminopseudoharnsäure, Biltz-Heyn **413**, 50.

$C_{11}H_{16}O_3N_4$ 1-Äthyl-8-äthoxytheobromin, Biltz-Max **414**, 79, Umlag. z. Diäthyldimethylharnsäure 80.
1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure, Abkömmlinge, Biltz-Max **414**, 79ff., Darst. 80, Einw. v. Cl in Alkohol 81, 83, desgl. in H_2O u. in Eisessig 82; s. Berichtig. S. 255.

$C_{11}H_{16}O_4N_4$ 1,9-Dimethyl-3,7-diäthylspiro-5,5-dihydantoin, Biltz-Max **414**, 82, Abbau 83.

$C_{11}H_{16}O_4S$ p-Tertiäramylphenol-o-sulfosäure, Darst., Na-Salz, Acetylverb. (s. a. d.), Anschütz **415**, 85, Einw. v. $POCl_3$: Sulfonylid 86.

$C_{11}H_{18}O_5N_4$ 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäureglykoldimethyläther, Biltz-Max **414**, 88, 89, Red. 89, Umwandl. 90. 92.
1,3-Dimethylharnsäure-4,5-glykoldiäthyläther, Biltz-Strufe **413**, 163, Umw. dch. Erhitz. 166, Umw. dch. HCl 171.
1,7- — -4,5- —, Biltz-Damm **413**, 146, Red. 147, Umwandl. dch. HCl 137ff., 150.
1,3,7,9-Tetramethyl-5-äthoxypseudoharnsäure, Biltz-Strufe **413**, 202, Red. 203.
1,3,7,9-Tetramethylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther, Biltz-Strufe **413**, 200, Red., Umwandl. in Allokaffein 201.

11IV

$C_{11}H_7O_3NS$ *α*-Naphthoesäuresulfinid, Kalcher **414**, 244ff.

11V

$C_{11}H_{10}O_4NClS$ p-Chlor-o-nitrophenylsulfidacetylaceton, Zincke-Baeumer **416**, 106.

Digitized by Google

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{12}$ ω,ω-Dimethylbenzofulven, u. Pikrat, Thiele-Merck **415**, 262, Red. 264.

$C_{12}H_{14}$ Isopropylinden, Thiele-Merck **415**, 264, Kond. m. Aldehyden 267ff.

$C_{12}H_{18}$ 1,4-Dimethyl-2,5-diäthylbenzol, Darst., Freund-Fleischer **414**, 43.

$C_{12}H_{22}$ 2,6-Dimethyldekadien-2,8, Absorpt.-Spektr., Rupe-Silberstrom **414**, 103, 104.

12II

$C_{12}H_6O_{12}$ Mellitsäure, Synth., Freund-Fleischer **414**, 23.

$C_{12}H_{10}O_3$ Phenyläthylmaleinsäureanhydrid, Almström **416**, 288.

$C_{12}H_{10}Hg$ Quecksilberdiphenyl, Aufspaltg. dch. $HgCl_2$, Steinkopf **413**, 329.

$C_{12}H_{14}O_2$ p-α,β-Trimethylzimtsäure, Darst., opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **413**, 278.

$C_{12}H_{14}O_3$ o-Cumarsäurepropylester, opt. Verh., v. Auwers **413**, 266.

α-m-Dimethyl-o-methoxyzimtsäure, Darst., Methylester u. opt. Verh. dess., v. Auwers **413**, 270.

β-Methyl-2-methoxy-5-methylzimtsäure (1′,5-Dimethyl-o-cumarmethyläthersäure), Darst., Methylester u. opt. Verh. dess., v. Auwers **413**, 276.

Phenylmethylmethanacetessigsäure, Menthylester, Rupe-Wild **414**, 123, Äthylester 124.

$C_{12}H_{16}O$ 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol, Darst., Freund-Fleischer **414**, 40, Semicarb., Oxyd. 41, Red. z. K.-W.-Stoff 43.

2′,2′,5-Trimethyl-2-methoxystyrol, opt. Verh., v. Auwers **413**, 301.

$C_{12}H_{16}O_3$ 3,4,5-Trimethoxy-allylbenzol (Elemicin), Synth., Mauthner **414**, 252.

3,4,5- — -propenylbenzol (Isoelemicin), Synth., Mauthner **414**, 254.

$C_{12}H_{18}O_2$ Methoxymethylencampher, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 219.

12III

$C_{12}H_8O_4N_2$ 2-o-Nitranilido-1,4-benzochinon, Meyer-Suida **416**, 183, 185.

2-m- — -1,4- —, Meyer-Suida **416**, 184.

2 p- — -1,4- —, Meyer-Suida **416**, 184, Red. 188.

$C_{12}H_8O_6S_2$ Phenylen-o-sulfonylid, Anschütz **415**, 72.

$C_{12}H_9O_2N$ 2-Phenylamino-1,4-benzochinon (Anilinochinon), H. u. W. Suida **416**, 118; Einw. v. Naphthylamin 120.

$C_{12}H_9S_2As$ Trithienylarsin, Steinkopf **413**, 332.

$C_{12}H_{10}OS$ o-Tolyl-2-thienylketon, Steinkopf **413**, 349.

Digitized by Google

$C_{12}H_{10}O_3S$ Diphenylsulfit, Einw. v. konz. H_2SO_4, Richter **416**, 291.

$C_{12}H_{10}O_5S$ 1-Acetylnaphthol-2-sulfosäure, K-Salz, Anschütz **415**, 91, Chlorid, Amid 92, Anilid, Toluidid 93.
2- — -1- —, Na-Salz u. Chlorid, Anschütz **415**, 89, 90.

$C_{12}H_{10}O_{11}S_2$ Sulfotaminsäure, Anschütz **415**, 87, Einw. v. Acetanhydrid: Sulfonylid (acetyliert) 88.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ p-Aminophenylaminohydrochinon, Sulfat, Meyer-Suida **416**, 188.

$C_{12}H_{14}S_2Hg$ 2,5,2′,5′-Tetramethyl-3,3′-quecksilberdithienyl. Steinkopf **413**, 328.
3,4,3′,4′- — -2,2′- —, Steinkopf **413**, 327.

$C_{12}H_{16}O_5S$ p-Tertiärbutylacetylphenol-o-sulfosäure, Na-Salz, Chlorid, Anschütz **415**, 83, 84.

$C_{12}H_{20}O_5N_4$ 1-Äthyl-3,7,9-trimethylharnsäureglykoldimethyläther, Biltz-Max **414**, 72, Red. 73, Abbau 75.
9- — -1,3,7- —, Biltz-Bergius **414**, 60, Red. 61, Abbau 63.

12 IV

$C_{12}H_8O_2NCl$ 2-p-Chlorphenylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 121.

12 V

$C_{12}H_6O_4N_2Cl_2S_2$ p,p′-Dichlor-o,o′-dinitrodiphenyldisulfid, Darst., Einw. v. Cl, Zincke-Baeumer **416**, 93, v. Br 95. Disulfoxyd 98.

$C_{12}H_6O_6N_2Cl_2S_2$ p,p′-Dichlor-o,o′-dinitrodiphenyldisulfoxyd, Zincke-Baeumer **416**, 98.

$C_{12}H_7O_4N_3Cl_2S_2$ p,p′-Dichlor-o,o′-dinitrodiphenylschwefelimin, Zincke-Baeumer **416**, 101.

$C_{12}H_7O_5NCl_2S$ 2,6-Dichlor-1,4-benzochinon-5-anilino-p-sulfosäure, Ba- u. Na-Salz, H. u. W. Suida **416**, 137, Einw. v. Sulfanilsäure 140, v. p-Phenylendiaminsulfosäure 141.

$C_{12}H_8O_3NClS$ p-Chlor-o-nitro-p′-oxydiphenylsulfid, Zincke-Baeumer **416**, 101.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}$ Fluoren, Kond. m. Dimethylmalonylchlorid, Freund-Fleischer-Stemmer **414**, 44, 47.

$C_{13}H_{11}$ ω-Methyl-ω-äthylbenzofulven, u. Pikrat, Wüest **415**, 327, Red. 329.

$C_{13}H_{16}$ γ-Isobutylinden, Wüest **415**, 329.

$C_{13}H_{18}$ 2-Diäthylbenzhydrinden, Freund-Fleischer **414**, 31, Kond. m. Diäthylmalonylchlorid **26**, 32.

$C_{13}H_{22}$ 2,6-Dimethylundecatrien-2,8,10, Absorpt.-Spektr., Rupe-Silberstrom **414**, 103, 104.

Digitized by Google

13 II

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Chlormethylat ($HgCl_2$-Verb.), Straus-Blankenhorn **415**, 252.

$C_{13}H_{12}O_5$ Cinnamoyl-i-bernsteinsäure, Äthylester, Meyer-Lüders **415**, 46.

$C_{13}H_{14}O_2$ 2-Diäthylbenzindan-1,3-dion, Darst., Freund-Fleischer **414**, 30, Red. z. K.-W.-Stoff 31.

$C_{13}H_{14}N_2$ p-Diaminodiphenylmethan, Einw. a. Benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 135.

$C_{13}H_{20}O_3$ Acetoxymethylenmenthon, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 218.

$C_{13}H_{22}O_2$ Äthoxymethylenmenthon, spektrochem. Verh., v. Auwers **415**, 218.

13 III

$C_{13}H_{11}O_2N$ 2-Methylphenylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 142, Einw. v. Anilinen 145ff., v. p-Phenylendiamin 149ff., v. Benzidin 152, v. m-Phenylen- u. Toluylendiamin 154.
2-o-Toluylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 121.
2-m- — -1,4- —, H. u. W. Suida **416**, 123.
2-p- — -1,4- —, H. u. W. Suida **416**, 124, Einw. v. p-Toluidin 129, Verb. m. p-Phenylendiamin 130; Polymerisation, H. Suida **416**, 164ff., Dimeres 169 (s. d.), andere Polym.-Prodd. 168, 177.

$C_{13}H_{11}O_3N$ 2-o-Anisylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 134.
5-(o-Oxy-methylphenylamino)-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 158.

$C_{13}H_{18}O_5S$ p-Tertiäramylacetylphenol-o-sulfosäure, Na-Salz u. Chlorid, Anschütz **415**, 85.

$C_{13}H_{22}O_5N_4$ 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäureglykoldiäthyläther, Biltz-Max **414**, 88, 94.
1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäureglykoldimethyläther, Biltz-Max **414**, 81, 83; s. Berichtig. S. 255.

13 IV

$C_{13}H_{10}O_2NCl$ 2-o-Chlormethylanilido-1,4-benzochinon, Teutscher **416**, 195.
2-m- — -1,4- —, Teutscher **416**, 194.
2-p- — -1,4- —, Teutscher **416**, 192.
2-Methylphenylamino-6-chlor-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 159.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}O$ Furfuralinden (ω-Furylbenzofulven), u. Pikrat, Wüest **415**, 318, Red. 319.

$C_{14}H_{10}O_2$ 2-Oxydiphenylessigsäurelacton, Einw. v. o-Phenylendiamin u. d. 4-Äthoxyverb., Bistrzycki-Schmutz

Digitized by Google

	415, 4, 15, 17, v. 1,2- u. 1,8-Naphthylendiamin 4, 17, 18, v. Äthylendiamin 10, 27.
$C_{14}H_{10}N_2$	Benzylenbenzimidazol, Bldg., Bistrzycki-Schmutz **415**, 2, 11, Pikrat 12.
$C_{14}H_{12}O$	γ-Furfurylinden, Wüest **415**, 319, Kond. m. Aldehyden 321ff.
$C_{14}H_{12}N_2$	Methylphenylbenzimidazol, Franzen-Mondlange **414**, 192.
$C_{14}H_{15}N_3$	Benzyliden-2-amino-4-methylphenylhydrazin, u. Einw. v. Säure, Franzen-Mondlange **414**, 193, Red. 194.
$C_{14}H_{17}N_3$	2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazin, Darst., Verh., Franzen-Mondlange **414**, 189ff., 194.
$C_{14}H_{24}O_3$	Acetessigsäurementhylester, Darst., Drehg.-Verm., Rupe-Wild **414**, 122.

14III

$C_{14}H_8O_4N_2$	o-, m- u. p-Nitrophthalanil, Bldg., Meyer-Lüders **415**, 35, 48ff.
$C_{14}H_{10}O_5N_2$	o-, m- u. p-Nitrophthalanilsäure, Darst., Verh. beim Erhitzen, Meyer-Lüders **415**, 35, 48ff.
$C_{14}H_{12}O_3N_2$	2-Acetylaminophenylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 132.
$C_{14}H_{12}O_6S_2$	p-Methylphenylen-o-sulfonylid, Anschütz **415**, 76.
$C_{14}H_{12}O_{12}S_4$	p-Methylphenylen-o-sulfonylid-o,o-disulfosäure, Anschütz **415**, 80, K-, Ag-Salz 81, Chlorid 82.
$C_{14}H_{13}O_2N$	2-Äthylphenylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 156. 2-Methylphenylamino-1,4-toluchinon-5, H. u. W. Suida **416**, 160. 2-(Methyl-p-toluylamino)-1.4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 157, Einw.-Prod. v. p-Phenylendiamin 155. 2-as-m-Xylylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 132.
$C_{14}H_{18}ON_2$	Phenylhydrazon des 1-Isopropylcyclopentandions-2,3, Wallach **414**, 225.
$C_{14}H_{18}O_8N_4$	symm. Dimethyldiäthylalloxantin, Biltz-Max **414**, 94, Oxyd. 95.
$C_{14}H_{21}O_5N_4$	1-Äthyl-3,7,9-trimethylharnsäureglykoldiäthyläther, Biltz-Max **414**, 73. 9- — -1,3,7- —, Biltz-Bergius **414**, 62.

14IV

$C_{14}H_{10}NClS$	6-Chlor-3-phenylbenzo-p-thiazin, u. $SnCl_4$-Verb., Zincke-Baeumer **416**, 108, Chlorhydrat usw. 110.
$C_{14}H_{12}O_2NCl$	2-o-Chlormethylanilido-1,4(-5)-toluchinon, Teutscher **416**, 198. 2-p- — -1,4(-5)- —, Teutscher **416**, 197.

Digitized by Google

$C_{14}H_{17}O_3N_3S$ 2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazinsulfosäure, Na-Salz, Franzen-Mondlange **414**, 191, Spaltg. dch. Säure 190, 192

14 V

$C_{14}H_{10}O_3NClS$ p-Chlor-o-nitrophenylsulfidacetophenon, Zincke-Baeumer **416**, 103, Einw. v. HNO_3: Disulfid 104, Sulfoxyd 106, Red.: Thiazin 108.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{12}O$ Benzalacetophenon, Acetal, Straus-Blankenhorn **415**, 218, Chlormethylat ($HgCl_2$- u PCl_5-Verb.) 249. ω-Furyl-γ-methylbenzofulven, u. Pikrat, Wüest **415**, 311.

$C_{15}H_{12}O_3$ Chrysophanol, — -Gehalt des Chrysarobins, Hesse **413**, 363.

$C_{15}H_{12}O_4$ Chrysarobol, — -Gehalt d. käufl. Chrysarobins, Hesse **413**, 370
Emodinol, — -Gehalt d. Chrysarobins, Hesse **413**, 363, desgl. v. Methyläther 363.

$C_{15}H_{14}O_3$ p,p-Dimethoxybenzophenon, Acetal, Chlormethylat ($HgCl_2$-Verb.), Straus-Blankenhorn **415**, 250.

$C_{15}H_{18}O$ γ-Oxyisopropyl-ω,ω-dimethylbenzofulven, Thiele-Merck **415**, 263.

$C_{15}H_{20}O$ Benzalamylaceton, akt., Darst., Drehg.-Verm., Rupe-Wild **414**, 118.

$C_{15}H_{20}O_2$ Benzoylamylaceton, Darst., Drehg.-Verm., Rupe-Wild **414**, 121.

15 III

$C_{15}H_{13}O_2N$ β-Anilido-α-phenylacrylsäure, Methylester, Wislicenus **413**, 248.

$C_{15}H_{15}O_2N$ 2-ψ-Cumylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 133, Polymeris. 180.

15 IV

$C_{15}H_{11}O_3NS$ N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol, Tautomerie, Albert **416**, 241ff., Phenylhydrazonhydrat **243**, 259, Einw. v. Alkali a. dass. 245, 261, Einw. v. Methyl- u. v. Brom-phenylhydrazin 269, 273.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{22}$ 2,6-Dimethyl-8-phenyloctadien-2,7, Absorpt.-Spektr., Rupe-Silberstrom **414**, 103, 104.

16 II

$C_{16}H_{10}Cl_2$ 2,4-Dichlorbenzalinden, Bernthsen **415**, 277, Red. 278.

Digitized by Google

$C_{16}H_{11}Cl$ p-Chlorbenzalinden, Bernthsen **415**, 276, Red. 277.

$C_{16}H_{12}Cl_2$ 2,4-Dichlorbenzylinden, Bernthsen **415**, 278, Kond. m. Aldehyden 279, 280.

$C_{16}H_{13}Cl$ p-Chlorbenzylinden, Bernthsen **415**, 277, Kond. m. Aldehyden 279, 286.

$C_{16}H_{14}O_4$ Emodinolmethyläther, — -Gehalt d. Chrysarobins, Hesse **413**, 363, Eig. 367, Triacetylverb. 368. Oxyd. ders. 369.

$C_{16}H_{22}O_2$ Anisalamylaceton, akt., Darst., Drehg.-Verm., Rupe-Wild **414**, 119.

$C_{16}H_{26}O$ Dicycloisopropylpentenisopropylpentanon, u. Oxim, Semicarb., Wallach **414**, 223, Red. 224.

$C_{16}H_{28}O$ Dicycloisopropylpentylisopropylpentanon, u. Oxim, Wallach **414**, 224.

$C_{16}H_{30}O$ Dicycloisopropylpentylisopropylpentanol, u. Phenylurethan, Wallach **414**, 224.

16 III

$C_{16}H_9O_2N_3$ Indigo-N-imid, Albert **416**, 257, 276, 278.

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ Indigo, aus N-substit. Derivv., Albert **416**, 255, 275, 276, N-Imid 257, 276.

$C_{16}H_{12}O_2N_4$ N,N'-Diamidoindigo (?), Zn-Salz, Albert **416**, 257. 275, Red. 276.

$C_{16}H_{13}O_2Cl$ p-Anisyliden-p-chloracetophenon, Straus-Blankenhorn **415**, 253.

p-Chlorbenzyliden-p-methoxyacetophenon, Straus-Blankenhorn **415**, 254.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ N-(2-Oxydiphenylacetyl-)äthylendiamin, Bistrzycki-Schmutz **415**, 27.

16 IV

$C_{16}H_{10}O_2N_2S$ Indigoider Farbstoff aus N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol, Albert **416**, 241.

16 V

$C_{16}H_{10}O_3NClS$ p-Chlor-o-nitrophenyl-α(u. β)-naphtholsulfid, Zincke-Baeumer **416**, 102.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{14}$ p-Methylbenzalinden, Bernthsen **415**, 281, Red. 282.

ω-Methyl-ω-phenylbenzofulven, u. Red., Thiele-Merck **415**, 265.

ω-Phenyl-γ-methylbenzofulven (Methylbenzalinden), u. Pikrat, Wüest **415**, 310.

$C_{17}H_{16}$ Indenylmethylphenylmethan, Thiele-Merck **415**, 265, Kond. m. Anisaldehyd 272.

p-Methylbenzylinden, u. Kond. m. Aldehyden, Bernthsen **415**, 282, 288.

$C_{17}H_{18}$ Isobutylfluoren, Freund-Fleischer **414**, 51.

Digitized by Google

$C_{17}H_{26}$ 5-Äthyl-4,7-dimethyl-2-diäthylbenzhydrinden, Darst., Freund-Fleischer **414**, 18, Kond. m. Diäthylmalonylchlorid 19.

17 II

$C_{17}H_{14}O$ Cinnamylidenacetophenon, Chlormethylat ($HgCl_2$-Verb.), Straus-Blankenhorn **415**, 246.

$C_{17}H_{16}O$ isom. Anisylinden (Anisalhydrinden?), Thiele-Merck **415**, 262, 273.
Isobutyrylfluoren, Freund-Fleischer **414**, 49.

$C_{17}H_{18}O_6$ 2-Diäthyl-4,7-dimethylbenzindan-1,3-dion-5,6-dicarbonsäure, Freund-Fleischer **414**, 22.

$C_{17}H_{20}O$ Benzalcampher (Phenylmethylencampher), Absorpt.-Spektr., Rupe-Silberstrom **414**, 105, 106.

$C_{17}H_{22}O_2$ 5-Äthyl-4,7-dimethylbenz-2-diäthylindan-1,3-dion, Freund-Fleischer **414**, 7, Oxyd. 8, Red. 18.

$C_{17}H_{24}O$ 2-Diäthyl-4,7-dimethyl-5-acetylbenzhydrinden, Freund-Fleischer **414**, 10, Semicarbazon 11, Oxyd. 12.

17 III

$C_{17}H_{13}OCl$ p-Chlordibenzalaceton, Straus-Blankenhorn **415**, 256.

$C_{17}H_{13}O_2N$ Phenylmethylmaleinsäurephenylimid, u. Aufspaltg., Almström **416**, 284.

$C_{17}H_{15}ON$ 1,3-Diphenyl-4-methylpyrrolon(-5), Almström **416**, 283, Oxyd. 284.
4-Oxy-5,8-dimethyl-3-phenylchinolin, Wislicenus **413**, 249.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{18}$ Fluorendimethylhydrinden (2 isom.), Freund-Fleischer **414**, 50, 51.

18 II

$C_{18}H_{12}O_3$ α- u. β-Fluorenon-dimethylindandion, Freund-Fleischer **414**, 52, Aufspaltg. 53.

$C_{18}H_{12}N_2$ Benzylenperimidin (Phthaloperin), Bldg., Chlorhydrat, Bistrzycki-Schmutz **415**, 3, 12.

$C_{18}H_{14}O_2$ α- u. β-Fluorendimethylindandion, Freund-Fleischer **414**, 48, 49, Red. z. K.-W.-Stoff 50, 51, Oxyd. 52.

$C_{18}H_{14}O_4$ β-Diphenyldimethylindandioncarbonsäure, Freund Fleischer **414**, 53.

$C_{18}H_{16}O$ ω-p-Methoxyphenyl-γ-methylbenzofulven (γ-Methylanisalinden), Wüest **415**, 310.

18 III

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ 1,2,4,3-Dibenzoylenpyrazin-1,4,5,6 tetrahydrid, Bistrzycki-Schmutz **415**, 9, 25.

Digitized by Google

$C_{18}H_{12}O_4N_2$ N,N'-Äthylendiphthalimid, Bistrzycki-Schmutz **415**, 22.

$C_{18}H_{12}O_6N_4$ 2,5-Di-[o (u. -m- u. -p)-nitranilido]-1,4-benzochinon, Meyer-Suida **416**, 186, 187.

$C_{18}H_{14}O_3N_2$ N,N'-Äthylenphthalimid-phthalimidin, Bistrzycki-Schmutz **415**, 21, Oxyd. 22.

$C_{18}H_{15}O_2N$ 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol, Konstit., Verh., Almström **416**, 279ff., Na-Verb. 281, Einw. v. CH_3J 282, v. Dimethylsulfat 285, v. C_2H_5J 287, Einw. v. CH_2N_2 u. v. CH_3MgJ 289, Farbstoff m. Diazobenzolsulfosäure 290.
Phenyläthylmaleinsäurephenylimid, u. Aufspaltg., Almström **416**, 288.

$C_{18}H_{15}O_2Cl$ p - Chlorcinnamyliden - p - methoxyacetophenon, Straus-Blankenhorn **415**, 255.
p-Methoxycinnamyliden-p-chloracetophenon, Straus-Blankenhorn **415**, 255.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ N,N'-Äthylendiphthalimidin, Bistrzycki-Schmutz **415**, 7ff., 18, Oxyd. 18, Tribromid 23, Dijodid 24, Einw. v. PCl_5 u. v. S 25.

$C_{18}H_{16}O_4N_2$ N,N' - Äthylenphthalimidin - benzamid - 2' - carbonsäure, u. Ag-Salz, Bistrzycki-Schmutz **415**, 21.

$C_{18}H_{16}O_4S$ Triphenylorthoschwefligsäure, Richter **416**, 292, 297, Sulfat 292, 295, Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Acetat, Pikrat, Äthylverb. 297—300.

$C_{18}H_{16}O_6N_2$ N,N' - Äthylen - bis - (benzamid - 2,2' - dicarbonsäure), Bistrzycki-Schmutz **415**, 22, Ag-Salz 23.

$C_{18}H_{17}ON$ 1,3-Diphenyl-4-äthylpyrrolon(-5), Almström **416**, 287, Oxyd. 288.

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ N,N'-Äthylen-bis-(2-oxymethylbenzamid), Bistrzycki-Schmutz **415**, 18, Bis-phenylurethan, Oxyd. 19.
N,N' - Äthylen - bis - (2 - oxyphenylacetamid), Bistrzycki-Schmutz **415**, 26, Bis-phenylurethan 27.

18 IV

$C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$ 2,5 - Di - (p - chlorphenylamino) - 1,4 - benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 121.

18 V

$C_{18}H_{13}O_8N_2ClS_2$ 2 - Chlor - 1,4 - benzochinon - 2,5 - dianilinodisulfosäure, Ba-Salz, H. u. W. Suida **416**, 140.

$C_{18}H_{14}O_8N_3ClS_2$ Verb. (Dianilid) aus 2,6-Dichlor-1,4-benzochinon-5-anilino-p-sulfosäure u. p-Phenylendiaminsulfosäure, Ba-Salz, H. u. W. Suida **416**, 141.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{18}$ Benzalisopropylinden, Thiele-Merck **415**, 267.
p-Isopropylbenzalinden, Bernthsen **415**, 283, Red. 284.

Digitized by Google

$C_{19}H_{20}$ p-Isopropylbenzylinden, u. Kond. m. Benzaldehyd, Bernthsen **415**, 284.

19 II

$C_{19}H_{14}O_2$ α,γ-Difurfuralindan, Wüest **415**, 300, 320.
ω-Furyl-γ-furfurylbenzofulven (Furfuralfurfurylinden), Wüest **415**, 321, Umlag. 322.

$C_{19}H_{14}O_3$ Furfuraloxyfurfurylinden, Wüest **415**, 320.

$C_{19}H_{18}O$ γ-Äthylanisalinden, Wüest **415**, 311.

$C_{19}H_{34}O_3$ akt.-Amylacetessigsäure-menthylester, Darst., Dreh.-Verm., Rupe-Wild **414**, 125.

19 III

$C_{19}H_{15}O_2N$ 2-Benzylphenylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 156.

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ 2-Methylphenylamino-5-phenylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 145.

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ 2-Methylphenylamino-5-o(u. -m)-oxyphenylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 147.

$C_{19}H_{17}O_2N$ 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-methoxypyrrol, Almström **416**, 285, Semicarbazon 286, Einw. v. Benzaldehyd 287.
1,3- — -4- — -4-methylpyrrolon(-5), Almström **416**, 282, Semicarbazon 283.

19 IV

$C_{19}H_{15}O_2N_2Cl$ 2-Methylphenylamino-5-m-chlorphenylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 147.

$C_{19}H_{15}O_2N_2Br$ 2- — -5-p-bromphenylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 148.

$C_{19}H_{16}O_5N_2S$ 2-Methylphenylamino-5-p-phenylsulfosäureamino-1,4-benzochinon, Na-Salz, H. u. W. Suida **416**, 148.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{30}$ Tetraäthylbenzdihydrinden (Gemisch v. 2 isom.), Freund-Fleischer **414**, 34, Kond. m. Diäthylmalonylchlorid 35.

20 II

$C_{20}H_{14}O_4$ Phenolphthalein, Einw. v. o-Phenylendiamin, Bistrzycki-Schmutz **415**, 4, 13.

$C_{20}H_{14}Hg$ α-Quecksilberdinaphthyl, Aufspaltg. dch. $HgCl_2$, Steinkopf **413**, 330.

$C_{20}H_{20}O$ Anisalisopropylinden, Thiele-Merck **415**, 261, 268 Red. 270.
γ-Anisyl-ω,ω-dimethylbenzofulven, Thiele-Merck **415**, 261, 269, Red. 270.

$C_{20}H_{22}O$ Anisylisopropylinden, Thiele-Merck **415**, 270.

Digitized by Google

$C_{20}H_{26}O_2$ Tetraäthylbenzdihydrinden-1,3-dion (Gemisch v. 2 isom.), Freund-Fleischer **414**, 26, 32, Oxyd. **32**, Red. z. K.-W.-Stoff 34.

20 III

$C_{20}H_{12}O_6S_2$ 1-Naphthylen-2-sulfonylid, Anschütz **415**, 93.

$C_{20}H_{12}O_{24}S_8$ 2-Naphthylen-3-sulfonylid-1,6,7-hexasulfosäure, Na-Salz, Anschütz **415**, 94.

$C_{20}H_{16}ON_2$ 2-(2'-Oxybenzhydryl)-benzimidazol, Bldg., Bistrzycki-Schmutz **415**, 4, 15, Ag-Salz, Pikrat 16.

$C_{20}H_{16}O_4N_2$ 2-Methylphenylamino-5-m(u. -p)-benzoesäureamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 146.

$C_{20}H_{16}O_{14}S_2$ 5,6-Diacetoxyphenylen-o-sulfonylid, Anschütz **415**, 88.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ 2,5-Di-(methylphenylamino)-1,4-benzochinon, u. Red., H. u. W. Suida **416**, 144.
2,5-Di-(o-toluylamino)-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 122.
2,5-Di-(m- —)-1,4- —, H. u. W. Suida **416**, 124
2,5-Di-(p- —)-1,4- —, H. u. W. Suida **416**, 129, Einw. v. Chinonen 175.

$C_{20}H_{18}O_4N_2$ 2,5-Di-(o-oxy-methylphenylamino)-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 158.

$C_{20}H_{24}O_6S_2$ p-Tertiärbutylphenylen-o-sulfonylid, Anschütz **415**, 84.

20 IV

$C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_4$ 2,4-Dichlormethyldianilidochinon, Teutscher **416**, 201.

$C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$ o-Chlormethyldianilidochinon, Teutscher **416**, 201.
m- —, Teutscher **416**, 200.
p- —, Teutscher **416**, 199.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{16}$ 1,2-Diphenylinden (2,3- — nach Orechoff), Konstit., Ruggli **414**, 125ff., Umlag. dch. Alkali 128, 129.
2,3- —, Bldg. a. 1,2- —, Kond. m. Benzaldehyd, Ruggli **414**, 128, 129.

$C_{21}H_{18}$ 1,2,3-Triphenylpropen, Darst., Ruggli **414**, 128.

21 II

$C_{21}H_{16}O$ *a*-Furfural-*γ*-benzalindan, Wüest **415**, 299, 325, Umlag. 326.
ω-Furyl-*γ*-benzylbenzofulven (Furfuralbenzylinden), Wüest **415**, 326.
ω-Phenyl-*γ*-furfurylbenzofulven (Furfurylbenzalinden), Wüest **415**, 325, Umlag. 326.

Digitized by Google

21 III

$C_{21}H_{22}O_4S$ o-Tritolylorthoschwefligsäure, Sulfat, Richter **416**, 301.
m- —, u. Sulfat, Richter **416**, 300.

21 IV

$C_{21}H_{19}O_3N_3S$ N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol-N-phenylhydrazonhydrat, Albert **416**, 243, 259, Zers. dch. Alkali 245, 261.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{16}$ ω,ω-Diphenylbenzofulven, Thiele-Merck **415**, 266, Red. 267.

$C_{22}H_{18}$ Benzhydrylinden, Thiele-Merck **415**, 267, Kond. m. Anisaldehyd 272.

$C_{22}H_{34}$ 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden, Freund-Fleischer **414**, 21, Oxyd. 23.

22 II

$C_{22}H_{18}O_2$ α-Furfural-γ-anisalindan, Wüest **415**, 299, 322, Umlag. 324.
ω-Furyl-γ-anisylbenzofulven (Furfuralanisylinden), Wüest **415**, 299, 323.
ω-p-Methoxyphenyl-γ-furfurylbenzofulven (Furfurylanisalinden), Wüest **415**, 322, Umlag. 324.

$C_{22}H_{30}O_2$ 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden-1,3-dion, Darst., Freund-Fleischer **414**, 19, 20, Red. 21, Oxyd. 22, Aufspaltg. 24.

$C_{22}H_{32}O_3$ 4,7-Dimethyl-2-diäthylbenzhydrinden-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure, Freund-Fleischer **414**, 24.
Phenylmethylmethanacetessigsäure-menthylester, Darst., Drehg.-Verm., Rupe-Wild **414**, 123.

22 III

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ 2-α-Naphthylamino-3-phenylamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 120.

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ 2-(2′-Oxybenzhydryl)-4 (oder 3?)-äthoxybenzimidazol, Bistrzycki-Schmutz **415**, 17.

$C_{22}H_{22}O_2N_2$ 2,5-Di-(methyl-p-toluylamino)-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 157.
2,5-Di-(as-m-xylylamino)-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 133.

$C_{22}H_{28}O_6S_2$ p-Tertiäramylphenylen-o-sulfonylid, Anschütz **415**, 86.

22 IV

$C_{22}H_{15}O_2N_3S$ 2-Anilidonaphthsultamchinonanil, Zincke-Schürmann **416**, 67, 79.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{18}$ ω,ω-Diphenyl-γ-methylbenzofulven, u. Pikrat, Wüest **415**, 312, Red. 313.

$C_{23}H_{20}$ α-Methyl-γ-benzhydrylinden, Wüest **415**, 313.

Digitized by Google

23 II

$C_{23}H_{15}Cl_3$ p-Chlorbenzyl-2,4-dichlorbenzalinden, Bernthsen **415**, 279.
2,4-Dichlorbenzyl-p-chlorbenzalinden, Bernthsen **415**, 279, Umlag. 280.

$C_{23}H_{16}Cl_2$ Benzyl-2,4-dichlorbenzalinden, Bernthsen **415**, 281.
2,4-Dichlorbenzylbenzalinden, Bernthsen **415**, 280.

$C_{23}H_{17}Cl$ Benzyl-p-chlorbenzalinden, Bernthsen **415**, 286.
p-Chlorbenzylbenzalinden, Bernthsen **415**, 286.

$C_{23}H_{19}Cl$ Benzyl-p-chlorbenzylinden, Bernthsen **415**, 287.

$C_{23}H_{24}O$ Diphenylmethylencampher, Darst., u. Absorpt.-Spektr., Rupe-Silberstrom **414**, 105, 107, 110.

$C_{23}H_{26}O$ Diphenylcamphomethan, Darst. u. Absorpt.-Spektr., Rupe-Silberstrom **414**, 105, 108, 109.

23 III

$C_{23}H_{14}OCl_4$ 2,4-Dichlorbenzal-(oxy-2,4-dichlorbenzyl)-inden, Bernthsen **415**, 277.

$C_{23}H_{18}O_2N_2$ 2-Methylphenylamino-5-α (u.-β)-naphthylamino-1-4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 149.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{20}$ Benzyl-p-methylbenzalinden, Bernthsen **415**, 283.
p-Methylbenzylbenzalinden, Bernthsen **415**, 282.

24 II

$C_{24}H_{19}Cl$ p-Methylbenzyl-p-chlorbenzalinden, Bernthsen **415**, 288, 290.

$C_{24}H_{20}O$ Benzalanisylinden, Thiele-Merck **415**, 260, 271, Umlag. 272.
Benzylanisalinden, Thiele-Merck **415**, 260, 271, 272.

$C_{24}H_{21}Cl$ p-Chlorbenzyl-p-methylbenzylinden, Bernthsen **415**, 289.

24 III

$C_{24}H_{18}ON_2$ 2-(2'-Oxybenzhydryl)-naphthimidazol, Bistrzycki-Schmutz **415**, 17.
2-(2'- —)-perimidin. Bistrzycki-Schmutz **415**, 18.

$C_{24}H_{26}O_2N_2$ 2,5-Di-(ψ-cumylamino)-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 134.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{22}$ ω,ω-Dimethyl-γ-benzhydrylbenzofulven, Wüest **415**, 331, Red. 336.
ω,ω-Diphenyl-γ-isopropylbenzofulven, Wüest **415**, 331, Red. 335.

$C_{25}H_{26}$ α-Isopropyl-γ-benzhydrylindan, Wüest **415**, 336.

25 II

$C_{25}H_{22}O$ Anisalindenylmethylphenylmethan und Anisylmethylphenylbenzofulven, Thiele-Merck **415**, 272; Wüest **415**, 298, 318.

Digitized by Google

25 III

$C_{25}H_{20}O_2N_4$ 2-Methylphenylamino-5-p-azobenzolamino-1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 149.

$C_{25}H_{21}O_6N$ Verb. (Merichinonanilidchinhydron) aus Chinon und p-Toluidin, H. u. W. Suida **416**, 127.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{24}$ Benzyl-p-isopropylbenzalinden, Bernthsen **415**, 285.
ω,ω-Diphenyl-γ-isobutylbenzofulven, Wüest **415**, 330, Red. 334, 336.
p-Isopropylbenzylbenzalinden, Bernthsen **415**, 284.
ω-Methyl-ω-äthyl-γ-benzhydrylbenzofulven, Wüest **415**, 330, Red. 335.

$C_{26}H_{26}$ Benzhydrylisobutylinden (2 isom.), Wüest **415**, 334, 335.

$C_{26}H_{28}$ α-Benzhydryl-γ-isobutylindan, Wüest **415**, 337.

26 III

$C_{26}H_{18}O_2N_2$ Di-(p-oxyphenyl)-benzylenbenzimidazol, Bldg., Pikrat Bistrzycki-Schmutz **415**, 13, Diacetylverb. u. Pikrat ders. 14.

$C_{26}H_{20}O_4N_2$ Dimeres p-Toluylamino-1,4-holobenzochinon, Suida **416**, 173.

$C_{26}H_{21}O_2N$ 1,3-Diphenyl-4-cinnamoyl-5-methoxypyrrol, Almström **416**, 287.

$C_{26}H_{22}O_4N_2$ Dimeres p-Toluylamino-meri-1,4-benzochinon, Suida **416**, 169, Einw. v. Benzochinon 171, Red. 172, Oxyd. 173.

$C_{26}H_{24}O_4N_2$ Dimeres p-Toluylaminohydrochinon, Suida **416**, 172.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{20}O$ ω-Furyl-γ-benzhydrylbenzofulven (Furfuralbenzhydrylinden), Wüest **415**, 327.

$C_{27}H_{38}O_2$ 2-Diäthyl-5-diäthyl-8-diäthyltrihydrinden-1,3-dion, Freund-Fleischer **414**, 35.

27 III

$C_{27}H_{21}O_2N_3$ Körper (Dianilid) aus 2-Methylphenylamino-1,4-benzochinon u. Benzidin, H. u. W. Suida **416**, 152, Einw.-Prod. v. Chloranil 153.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{20}$ Benzal-2,3-diphenylinden, Ruggli **414**, 129.

28 III

$C_{28}H_{22}O_2N_6$ N,N'-Phenylhydrazidoindigo, Bldg., Albert **416**, 246, Tautomerie 249ff., Darst. 261, Anil u. Toluidinverb. 262, Phenylhydrazon 263, Dibenzoylverb. u. Phenylhydr. ders. 264, 265, Tetrabenzoylverb. 267, Red. 256, 274.

28 IV

$C_{28}H_{20}O_2N_6Br_2$ N,N'-p-Bromphenylhydrazidoindigo, u. Anil, Albert **416**, 273, Red. 278.

Digitized by Google

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{22}$ ω,ω-Diphenyl-γ-benzylbenzofulven, Wüest **415**, 293, **316**, 317, Red. 333.
ω-Phenyl-γ-benzhydrylbenzofulven, Wüest **415**, 293, **315**, Umlag. 316, Red. 332.

$C_{29}H_{24}$ Benzylbenzhydrylinden (2 isom.), Wüest **415**, 333.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{24}O$ Anisalbenzhydrylinden u. Anisyldiphenylbenzofulven, Thiele-Merck **415**, 272; Wüest **415**, 294, 317.

30 III

$C_{30}H_{26}O_2N_6$ N,N'-Methylphenylhydrazidoindigo, Albert **416**, 269, Phenylhydrazon, iso- — -methyläther 270, Dibenzoylverb. d. iso- — 271.

$C_{30}H_{40}O_4S$ Trithymylorthoschwefligsäure, Richter **416**, 301, Sulfate, Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat 301—304.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{24}O_6N_2$ Verb. aus dimerem p-Toluylamino-meri-1,4-benzochinon u. Chinon, Suida **416**, 171.

$C_{32}H_{26}O_2N_2$ 2,5-Di-(benzylphenylamino-)1,4-benzochinon, H. u. W. Suida **416**, 157.

$C_{32}H_{26}O_4N_4$ (?) Körper (Dianilid) aus 2-Methylphenylamino-1,4-benzochinon u. p-Phenylendiamin, H. u. W. Suida **416**, 149.

$C_{32}H_{30}O_2N_6$ Methyläther des N,N'-Isomethylphenylhydrazidoindigos, Albert **416**, 254, 270.

C_{34}-Gruppe.

$C_{34}H_{30}O_4N_4$ Körper (Dianilid) aus 2-Methyl-p-toluylamino-1,4-benzochinon u. p-Phenylendiamin, H. u. W. Suida **416**, 155.

C_{42}-Gruppe.

$C_{42}H_{30}O_4N_6$ Dibenzoyl-N,N'-phenylhydrazidoindigo, Albert **416**, 264, Phenylhydrazon 265.

C_{44}-Gruppe.

$C_{44}H_{34}O_4N_6$ Dibenzoyl-iso-N,N'-methylphenylhydrazidoindigo, Albert **416**, 271.

C_{56}-Gruppe.

$C_{56}H_{38}O_6N_6$ Tetrabenzoyl - iso - N,N' - phenylhydrazidoindigo, Albert **416**, 267.

Digitized by Google

C_{58}-Gruppe.

$C_{58}H_{44}O_8N_6$ Verb. (Dianilid) aus 2-Methylphenylamino-1,4-benzochinon u. p-Phenylendiamin, H. u. W. Suida **416**, 152.

$C_{58}H_{48}O_8N_6$ Verb. a. 2-p-Toluylamino-1,4-benzochinon u. p-Phenylendiamin, H. u. W. Suida **416**, 130.

Autorenregister.

A.

Albert (August), Am Stickstoff substituierte Derivate der Indol- und Indigogruppe **416**, 240.

Almström (G. Karl), Über einige Pyrrolabkömmlinge **416**, 279.

Anschütz (Richard) u. Molineus (Eugen), Über die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Phenolsulfosäuren **415**, 51.

—, Über Sulfonylide **415**, 64.

Asche (Adolf), Über Parabansäure **416**, 226.

Auwers (K. v.), Beiträge zur Spektrochemie der Benzolderivate: 1. Ester von Zimtsäuren. 2. Oxystyrole u. deren Äther **413**, 253.

—, (K. v.), Über die spektrochemische Wirkung der Ringschließung. Erste Mitteilung: Gesättigte iso- und heterocyclische Verbindungen, ungesättigte isocyclische Körper, ein Beitrag zur Frage nach der Konstitution des Benzols **415**, 98.

—, Zur Spektrochemie und Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen **415**, 169.

B.

Baeumer (Johanna) u. Zincke, vgl. b. Zincke u. Baeumer.

Bergius (Margarete) u. Biltz, vgl. b. Biltz u. Bergius.

—, Biltz u. Heyn, vgl. b. Biltz, Heyn u. Bergius.

Bernthsen (Walther), Kondensation arylierter Indene mit Aldehyden **415**, 274.

Bilhuber (A.), Wislicenus, Börner u. Kurtz, vgl. b. Wislicenus, Börner, Kurtz u. Bilhuber.

Biltz (Heinrich), Zur Einführung in die folgenden Abhandlungen **413**, 1.

— u. Heyn (Myron), Abkömmlinge der Harnsäure **413**, 7.

— u. —, Darstellung von Alloxan **413**, 60.

—, — u. Bergius (Margarete), Alloxansäure **413**, 68.

—, — u. —, Spirodihydantoine **413**, 77.

— u. —, Abkömmlinge der 9-Methylharnsäure **413**, 87.

— u. —, α-, ζ- und δ-Methylharnsäure **413**, 98.

— u. Strufe (Karl), Abkömmlinge der 1-Methylharnsäure **413**, 124.

— u. Damm (Paul), Abkömmlinge der 1,7-Dimethylharnsäure **413**, 137.

— u. Strufe (Karl), Abkömmlinge der 1,3-Dimethylharnsäure **413**, 155.

— u. Heyn (Myron), Abkömmlinge der 1,3,7-Trimethylharnsäure **413**, 179.

— u. Damm (Paul), Abkömmlinge der 3,7,9-Trimethylharnsäure **413**, 186.

— u. Strufe (Karl), Abkömmlinge der 1,3,7,9-Tetramethylharnsäure **413**, 197.

Digitized by Google

Biltz u. Bergius (Margarete), Abkömmlinge der 9-Äthyltrimethylharnsäure **414**, 54.
— u. Max (Fritz), 1-Äthyltrimethylharnsäure und ihre Abkömmlinge **414**, 68.
— u. —, 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und ihre Abkömmlinge **414**, 79.
— u. —, Abkömmlinge und Abbau der 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure **414**, 85.
— u. —, Berichtigung über die Krystallform der 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und ihres Glykoldimethyläthers **414**, 255.
Bistrzycki (A.) u. Schmutz (Walther), Einwirkung von ortho- und peri-Diaminen sowie von Äthylendiamin auf γ-Lactone **415**, 1.
Blankenhorn (Hugo) u. Straus, vgl. b. Straus u. Blankenhorn.
Börner (Kurt), Wislicenus, Kurtz u. Bilhuber, vgl. b. Wislicenus, Börner, Kurtz u. Bilhuber.

D.

Damm (Paul) u. Biltz, vgl. b. Biltz u. Damm.
Dreyer (Karl), Über die Oxydation organischer Verbindungen durch Silberoxyd **416**, 203.

F.

Fleischer (Karl) u. Freund, vgl. b. Freund u. Fleischer.
Franzen (Hartwig) u. Mondlange (Coelestin), Über Aminohydrazine. 5. Mitteilung: Über das 2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazin **414**, 189.
Freund (Martin) u. Fleischer (Karl), Synthese von Indandionen. (Sechste Abhandlung.)
I. —, — u. Gofferjé (Ed.), Über eine neue Darstellungsmethode der Benzolpentacarbonsäure **414**, 1.
II. —, — u. —, Über höhere Indandionkondensationsprodukte des Paraxylols **414**, 12.
III. —, — u. —, Über höhere Diäthylindandionkondensationsprodukte des Benzols **414**, 26.
IV. —, — u. —, Über eine neue Darstellungsmethode der Pyromellitsäure **414**, 37.
V. —, — u. Stemmer (J.), Über Indandione aus Dimethylmalonylchlorid und Fluoren **414**, 44.

G.

Gofferjé (Ed.). Freund und Fleischer, vgl. b. Freund, Fleischer u. Gofferjé.
Grüttner (Gerhard) u. Krause (Erich), Die Atomrefraktion und Atomdispersion des vierwertigen Bleies, abgeleitet aus den gesättigten Bleitetraalkylen **415**, 338.

H.

Hesse (O.), Über Chrysarobin (Dritte Mitteilung.) **413**, 350.
Heyn (Myron) u. Biltz, vgl. b. Biltz u. Heyn.

J.

Jaffé (Dora) u. Steinkopf, vgl. b. Steinkopf u. Jaffé.

K.

Kalcher (Kurt), Über das α-Naphthoesäuresulfinid **414**, 244.
Kehrmann (F.), Über die Natur der ringförmigen Chinonimidfarbstoffe **414**, 131.
Kölln (Hermann), Über Glykosin **416**, 230.
Krause (Erich) u. Grüttner, vgl. b. Grüttner u. Krause.
Kurtz (Paul), Wislicenus, Börner u. Bilhuber, vgl. b. Wislicenus, Börner, Kurtz u. Bilhuber.

Digitized by Google

L.

Lüders (Hermann) u. Meyer, vgl. b. Meyer u. Lüders.

M.

Mauthner (F.), Die Synthese des Elemicins u. Isoelemicins **414**, 250.

Max (Fritz) u. Biltz, vgl. b. Biltz u. Max.

Merck (Karl) u. Thiele, vgl. b. Thiele u. Merck.

Meyer (Guido) u. Suida (Hermann), Über Anilidochinone aus Benzochinon und den Nitranilinen **416**, 181.

Meyer (Richard) u. Lüders (Hermann), Zur Theorie der Ringschließung **415**, 29.

Molineus (Eugen) u. Anschütz, vgl. b. Anschütz u. Molineus.

Mondlange (Coelestin) u. Franzen, vgl. b. Franzen u. Mondlange.

O.

Odenwald (Hans), Über Methylacetylharnstoff **416**, 228.

P.

Pauly (H.) u. Will (G.), Eine direkte Benzolringspaltung ohne Abbau, II. **416**, 1.

Prüsse (August), Über Tartronsäure **416**, 233.

R.

Richter (M. M.), Über aromatische Derivate der Orthoschwefligsäure **416**, 291.

Ruggli (Paul), Über 1,2- und 2,3-Diphenylinden **414**, 125.

Rupe (H.), Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.

IX. Silberstrom (L.), Die Absorptionsspektren einiger Verbindungen mit „relativ anomaler" Rotationsdispersion **414**, 99.

X. Wild (Samuel), Optisch aktive Ketone und Diketone **414**, 111.

S.

Schmutz (Walter) u. Bistrzycki, vgl. b. Bistrzycki u. Schmutz.

Schürmann (Grete) u. Zincke, vgl. b. Zincke u. Schürmann.

Silberstrom (L.) u. Rupe, vgl. b. Rupe u. Silberstrom.

Steinkopf (Wilhelm), Studien in der Thiophenreihe:

VII. —, Über Quecksilber- und Arsen-Thiophenverbindungen **416**, 310.

VIII. — u. Jaffé (Dora), Über einige Derivate des 2-Acetothienons **413**, 333.

IX. —, Über eine neue Darstellung von Thienylketonen **413**, 343.

Stemmer (J.), Freund u. Fleischer, vgl. b. Freund, Fleischer u. Stemmer.

Stoll (Arthur) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Stoll.

Straus (Fritz) u. Blankenhorn (Hugo), Über die gefärbten Säureadditionsprodukte ungesättigter Ketone (9. vorläufige Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan) **415**, 232.

Strufe (Karl) u. Biltz, vgl. b. Biltz u. Strufe.

Suida (Hermann) u. Suida (Wilhelm), Über Anilidochinone **416**, 113.

—, Über Polymerisationserscheinungen bei den einfachen Monoanilidobenzochinonen **416**, 164.

— u. Meyer, vgl. b. Meyer u. Suida.

Suida (Wilhelm) u. Suida (Hermann), vgl. b. Suida (H.) u. Suida (W.).

Digitized by Google

T.

Teutscher (Heinrich), Über die Einwirkung der isomeren Chlormethylaniline auf Benzo- und Toluchinon **416**, 189.

Thiele (Johannes) u. Merck (Karl), Über Abkömmlinge des Fulvens. 5. Kondensation von Inden mit Ketonen **415**, 257.

W.

Wallach (O.), Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle; Abhandlung CXX:

I. Über das Verhalten des Pinolhydrats bei der Reduktion und über einige mit Dihydropinolhydrat isomere Glykole (mit Kurt Pelikan) **414**, 195.

II. Synthese einiger Terpineole und Terpine (mit Hans Berthold) **414**, 204.

III. Darstellung homologer Benzolkohlenwasserstoffe aus α-Terpineolen (Menthenolen) (mit Hans Berthold) **414**, 209.

IV. Über Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexenon-(3) und -cyclohexanon-(3) (mit L. Augspurger) **414**, 212.

V. Zur Überführung der Thujaketosäuren in Tanacetophoron und über 1,3-Isopropylcyclopentanon (mit Hans Worlitzer) **414**, 220.

VI. Über Dihydrofenchocholenalkohol (mit Friedrich Pohle) **414**, 227.

VII. Ein Beitrag zum Verhalten der Cyclylmethylamine **414** 229.

Abhandlung CXXI:
Über Pulegensäure und die Abwandlung von Carvon in Pulegensäure **414**, 233.

Abhandlung CXXII:
Über das Verhalten der Nitrosochlorid-Additionsprodukte gegen Chlorwasserstoff abspaltende Mittel **414**, 257.

Abhandlung CXXIII:
Über das Verhalten zweifach gebromter hexacyclischer Ketone in Abhängigkeit von der Stellung der Bromatome **414**, 271.

Abhandlung CXXIV:
Über eine Methode zur Abwandlung der hexacyclischen Ketone in Cyclopentanone, gegründet auf die Überführung zweifach gebromter Cyclohexanone in pentacyclische α-Oxycarbonsäuren **414**, 296.

Abhandlung CXXV:
Über Verbindungen der Eucarvonreihe (mitbearbeitet v. Max Staudacher) **414**, 367.

Wild (Samuel) u. Rupe, vgl. b, Rupe u. Wild.

Will (G.) u. Pauly, vgl. b. Pauly u. Will.

Willstätter (Richard) u. Stoll (Arthur), Über Peroxydase **416**, 21.

Wislicenus (Wilhelm), Über die Isomerie des Formylphenylessigesters. Vierte Abhandlung: Wislicenus (Wilhelm), Börner (Kurt), Kurtz (Paul) u. Bilhuber (A.), Über d. Formylphenylessigsäuremethylester **413**, 206.

Wüest (H. M.), Zur Isomerie der Benzofulvene und Indene **415**, 291.

Z.

Zincke (Th.), Untersuchungen über Naphthsultam. Dritte Mitteilung: — u. Schürmann (Grete), Über Nitro- u. Aminoderivate des Naphthsultams und über Spaltungsprodukte des Tetrachlorketotetrahydronaphthsultams **416**, 65.

—, Über Arylschwefelchloride. Vierte Mitteilung: — u. Baeumer (Johanna), Über p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid. Überführung in Thiazinderivate **416**, 86.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Interessenten machen wir darauf aufmerksam, daß nur noch ein geringer Vorrat vom

General-Register

zu den Bänden 329—380

(1903—1911)

von

Liebigs Annalen der Chemie

Bearbeitet von

R. Bauer

Preis 28 Mark

vorhanden ist. Alle früheren Register sind vergriffen.

Bestellungen nimmt jede Buchhandlung entgegen.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung.

Metzger & Wittig, Leipzig.

Digitized by Google